Über

Synthesen, Umlagerungen und Aufspaltungen der phenylierten Cumarone und Cumarane.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt von

Otto Kippe

aus Ribnitz.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1904.

Referent: Herr Professor Dr. **R. Stoermer.**

Meinen Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Einleitung.

Die Entalkylierung von Phenoläthern, welche nicht nur zur Gewinnung der freien Phenole, sondern auch zur Synthese und Konstitutionsbestimmung vieler Verbindungen von hoher Bedeutung ist, wurde bisher fast ausschließlich mit sauren Agentien ausgeführt. In erster Linie gelangten Jodwasserstoffsäure, rauchende Salzsäure und auch wohl Schwefelsäure oder saures, schwefelsaures Kali[1] zur Anwendung. Bereits im Jahre 1866 zerlegte so Gräbe[2] den einfachsten Phenoläther, das Anisol, durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 130—140° in Phenol und Jodmethyl, gemäß folgender Gleichung:

$$C_6H_5OCH_3 + HJ = C_6H_5OH + CH_3J.$$

Diese Reaktion dient auch zur quantitativen Bestimmung der in Phenoläthern vorhandenen Alkyle (Methode von Zeisel[3]).

---

[1] Ber. 35, 3034 (1902).

[2] Ann. 139, 149 (1866).

[3] Monatsh. f. Chem. 6, 989 (1885).

Nach den Beobachtungen von Hartmann und Gattermann[1] ist ferner das Aluminiumchlorid ein wirksames Spaltungsmittel. Unter Entweichen von Halogenalkyl entsteht zunächst eine Aluminiumverbindung, welche beim Zersetzen mit Säuren die freien Phenole liefert. Die Reaktion dürfte in folgender Gleichung ihren Ausdruck finden:

$$3\,C_6H_5OCH_3 + AlCl_3 = (C_6H_5O)_3Al + 3\,CH_3Cl.$$

Auch die Spaltung der Phenoläther bei höherer Temperatur dürfte hier noch zu erwähnen sein. Nach den Untersuchungen von Bamberger[2] zerfällt das Anisol und Phenetol beim Erhitzen auf 380—400° in Phenol und Äthylen, gemäß nachstehender Gleichung:

$$C_6H_5OC_2H_5 = C_6H_5OH + C_2H_4.$$

Der β-Naphtoläthyläther erleidet diese Zersetzung bereits bei 310—320°.

Während durch die angeführten Agentien die Phenoläther in ihre Generatoren zerlegt werden, sollten sie gegen Alkalien äußerst beständig sein. Da nun aber eine Entalkylierung in alkalischer Lösung in den Fällen von besonderem Nutzen sein kann, wo der betreffende Körper von Säuren verharzt oder angegriffen wird, so durfte es wohl von großem Wert sein, eingehende Untersuchungen hierüber anzustellen.

Selbst gegen alkoholisches Kali, welches uns bei der Verseifung der Säureester so vorzügliche Dienste leistet, sollten die Phenoläther äußerst resistent sein.

[1] Ber. 25, 3531 (1892), D.R.P. 70718.

[2] Ber. 19, 1819 (1886).

In einer 1898 erschienenen Abhandlung gibt Bouveault[1], der die Einwirkung von alkoholischem Kali näher studiert hat, noch an, daß es selbst bei 170° auf Anisol und Phenetol ohne Einwirkung sei, während die Äther der zweiwertigen Phenole partiell verseift werden. Das Veratrol geht beispielsweise nach folgender Gleichung leicht in Guajacol über[2]:

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\end{cases} + KOH = C_6H_4\begin{cases}OK\\OCH_3\end{cases} + CH_3OH.$$

Das Guajacol läßt sich durch Schmelzen mit Ätzkali dann noch weiter in Brenzkatechin[3] überführen.

Angeregt durch den Erfolg, welchen Stoermer und Kahlert[4] bei der Aufspaltung des Cumarons, eines cyklischen Phenoläthers, zu verzeichnen hatten, und auf den ich weiter unten näher eingehen werde, nahmen diese die Versuche von Bouveault mit weiterem Erfolge wieder auf. Sie wiesen nach, daß durch Erhöhung der Temperatur doch eine Einwirkung zu erzielen sei. Durch Erhitzen von Anisol und Phenetol mit alkoholischem Kali auf 180—200° konnten sie 11,6 % resp. 20 % Phenol gewinnen; eine Spaltung, die bei noch längerem Erhitzen oder bei noch höherer Temperatur sicher quantitative Ausbeuten geben dürfte. Auch aus einem sehr empfindlichen Phenoläther, dem

[1] Bull. d. l. soc. chim. 19, 75 (1898).

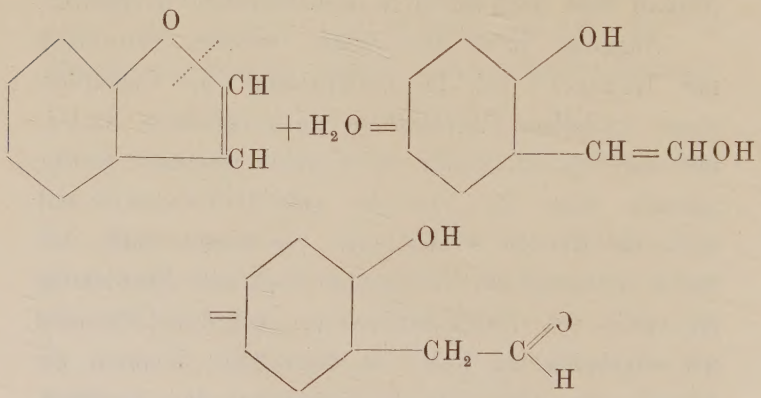
[2] D.R.P. 78910; D.R.P. 92651, Merck, Darmstadt.

[3] Probst, Zeitschrift f. Chem. 1867, 280.

[4] Ber. 34, 1812 (1901).

Anethol, erhielten sie so in ganz guter Ausbeute das Anol, welches bereits von Ladenburg[1] mittels der Kalischmelze gewonnen war.

Von größerer Bedeutung war aber die schon angedeutete Aufspaltung eines cyklischen Phenoläthers, des Cumarons[2], mittels alkohol. Kalis, da gerade diese Verbindung von Säuren leicht verharzt wird; auch sollte sie nach Krämer und Spilker[3] sogar gegen Ätzkali sehr beständig sein. Diese von Stoermer und Kahlert ausgeführte Aufspaltung erfolgt nach folgendem Schema:



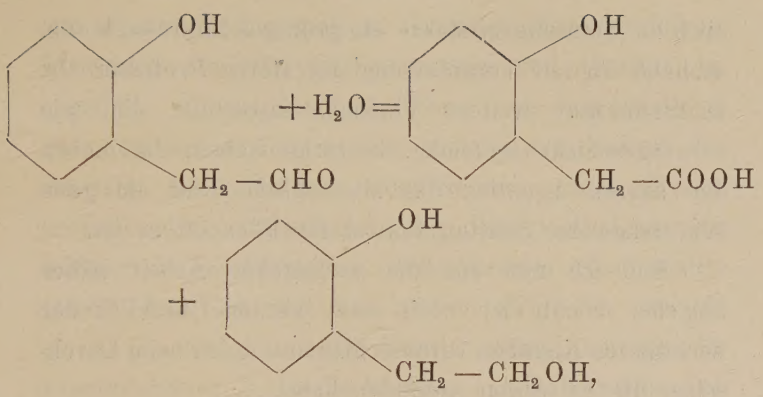
Dieser durch Umlagerung des Aufspaltungsproduktes entstehende Aldehyd erleidet teils die Reaktion von Cannizzaro[4]:

[1] Ann. Spl. VIII, 88 (1872).

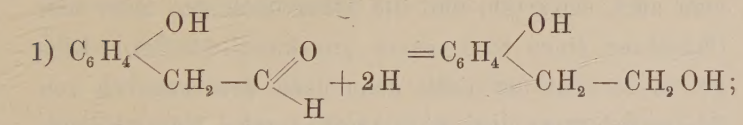
[2] Ber. 34, 1806 (1901); 35, 1603 (1902) und B. Kahlert, Inaug.-Diss. Rostock 1902.

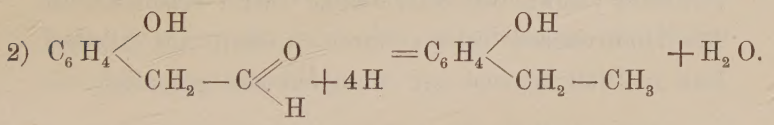
[3] Ber. 23, 78 (1890).

[4] Ann. 88, 129 (1853).



teils wird er durch den aus dem alkohol. Kali entwickelten Wasserstoff[1] reduziert:





Diese Verbindungen, o-Oxyphenylessigsäure, o-Oxyphenyläthylalkohol und o-Äthylphenol konnten in der Tat sämtlich isoliert werden.

Da nicht nur die Entalkylierung der Phenoläther mittels alkohol. Kalis von Wichtigkelt war, sondern

[1] Über die Zersetzung des alkoholischen Kalis:
Dumas und Stas, Ann. 35, 132;
Geuther, Ann. 202, 293 (1880);
Nef, Ann. 318, 182 (1901);
Guerbet, C. 1899 I. 1104.
Kahlert, Inaug.-Diss. Rostock 1902, pag. 8 u. 9.

auch die Spaltungsprodukte ein größeres Interesse boten, so habe ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer weitere Versuche angestellt, die, wie vorausgeschickt sein mag, bestätigt haben, daß neben den sauren Agentien das alkoholische Kali ein ganz hervorragendes Spaltungsmittel für Phenoläther ist.

Ehe ich nun auf die vorliegende Arbeit näher eingehe, möchte ich noch einen kurzen Überblick der wichtigsten Angaben vorausschicken, die ich beim Durchsehen der Litteratur gefunden habe.

Wie durch den Eintritt negativer Gruppen der Säurecharakter der Phenole erhöht wird, so konnte man auch erwarten, daß die Äther derselben mehr den Charakter eines Säureesters annehmen würden. Dies ist in der Tat der Fall, denn nach den Angaben von Cahours[1], sowie von Salkowski[2], wird beispielsweise das Dinitroanisol bereits durch Kochen mit alkohol. Kali in Dinitrophenol und Methylalkohol gespalten:

$$(NO_2)_2 C_6 H_3 O CH_3 + KOH = (NO_2)_2 C_6 H_3 OK + CH_3 OH.$$

Eine analoge Zersetzung erleidet das Methylpikrat[3] schon beim Kochen mit starker Kalilauge.

Nach den Angaben von Liebermann und Hagen[4] wird der Anthrolmethyläther $C_{14} H_9 \cdot O CH_3$ durch Kochen

[1] Ann. 96, 237 (1855).

[2] Ann. 174, 269 (1874).

[3] Ann. 69, 237 (1849); Ann. 174, 259 (1874); vgl. Kumpf, Ann. 224, 96 (1884).

[4] Ber. 15, 1427 (1884).

mit alkohol. Kali gespalten. Leichter als die Methoxy- wird aber die Dioxymethylengruppe von Alkalien angegriffen. Ciamician und Silber[1], die sich eingehend mit der Entalkylierung des Apiols und Safrols beschäftigt haben, führen wörtlich an: „Die Alkalien verseifen im allgemeinen die Dioxymethylengruppe leichter als das Oxymethyl. Schmelzendes Alkali spaltet sowohl das eine, wie das andere ab". So erhielten sie z. B. sowohl aus der Veratrumsäure, wie aus der Piperonylsäure Protecatechusäure. „Alkoholisches Kali greift aber in den meisten Fällen nur die Oxymethylengruppe an"; so erhielten sie durch 4—5 stündiges Erhitzen von Apiolsäure mit alkohol. Kali auf 180° Dimethylapionol.

In einzelnen Fällen ist aber die Aufspaltung nur eine partielle. Das alkoholische Kali wirkt dabei als Kaliumäthylat, und man erhält beispielsweise aus Safrol das Äthoxyisoeugenol[2].

$$C_6H_3\begin{cases}O\\O>CH_2\\C_3H_5\end{cases}+C_2H_5OK=C_6H_3\begin{cases}OK\\OCH_2\cdot OC_2H_5\\C_3H_5\end{cases}$$

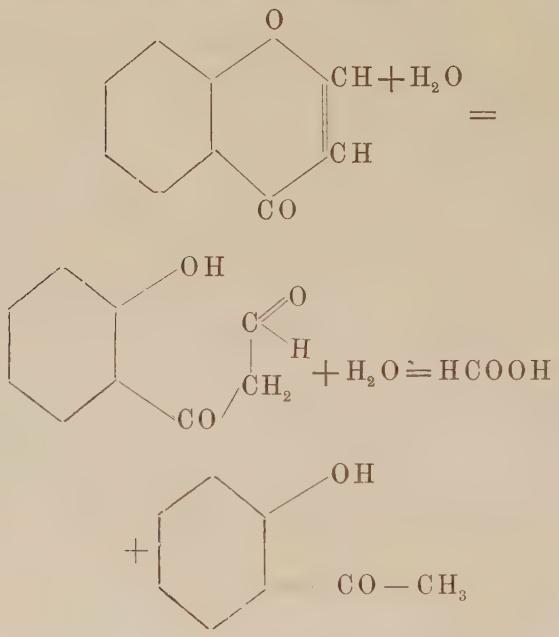
Auch die Spaltung ringförmiger Phenoläther ist mit alkoholischem Alkali häufig ausgeführt worden; für cyklische Oxyde hat ganz neuerdings Semmler[3] die Verwendbarkeit der Methode bewiesen. So erleiden die Verbindungen vom Typus der Flavone sehr leicht

[1] Ber. 25, 1471 (1892).

[2] Pomeranz, D.R.P. 122701 (Kl. 12).

[3] Ber. 36, 768 (1903).

eine Ringsprengung, was zahlreiche Untersuchungen von Kostanecki und seinen Schülern[1] bewiesen haben. Auch das Chromon[2] erleidet mit Natriumalkoholat leicht eine Spaltung, und ich führe dieselbe als Prototyp an:



Auch Bülow und Wagner[1] haben schon durch Kochen mit 10 %iger Kalilauge eine analoge Spaltung des Pyronringes herbeigeführt.

Während bei diesen Verbindungen die Spaltung relativ leicht erfolgt, bedarf es bei den einfachen

[1] Ber. 33, 474 und 2510 (1900); Ber. 34, 1693 (1901); Ber. 35, 861 (1902).

[2] Ber. 35, 2889 (1902).

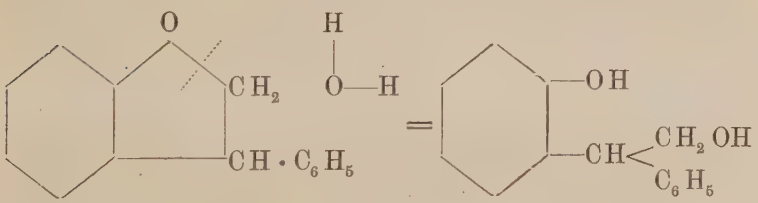
[3] Ber. 34, 1189 und 1788 (1901).

Phenoläthern sowie bei den Abkömmlingen des Cumarons[1], wie bereits gezeigt wurde, der Anwendung des alkoholischen Kalis und zwar bei höherer Temperatur unter Druck.

Ich benutzte für meine Versuche einen kupfernen Autoklaven von 150 ccm Inhalt, in welchem 15 g Substanz mit 30 g Ätzkali und 60 g Alkohol im Ölbade 18—24 Stunden auf ungefähr 200° erhitzt wurden.

Meine Aufgabe bestand nun darin, zunächst die Einwirkung des alkoholischen Kalis auf die Cumarane, speziell auf das leicht zugänglich gewordene 2-Phenylcumaran zu studieren.

Es war zu erwarten, daß durch Sprengung des Hydrofuranringes unter Anlagerung von Wasser, gemäß folgender Gleichung:

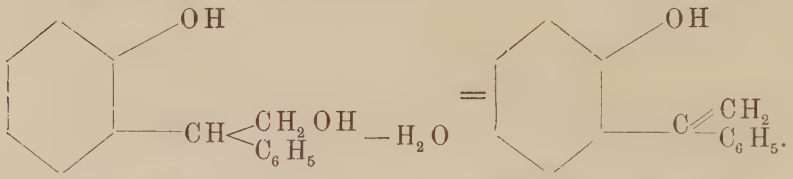


der o-Oxydiphenyläthylalkohol entstehen würde.

Die Untersuchung ergab indessen, wie im experimentellen Teil ausführlich dargelegt, daß stets in sehr guter Ausbeute ein H_2O ärmeres, also dem Ausgangsmaterial isomeres Produkt, nämlich das o-Oxydiphenyl-

[1] Vgl. auch Ann. 313, 79 (1900):
Richter, Inaug.-Diss. Rostock 1898.
Grälert, Inaug.-Diss. Rostock 1900.

äthylen, erhalten wurde, dessen Entstehung sich sehr gut durch Wasserabspaltung aus dem erwarteten Carbinol erklären läßt:



Anmerkung: Diese wasserabspaltende Wirkung der Alkalien scheint wenig bekannt zu sein. In einer erst kürzlich erschienenen Mitteilung über eine Synthese der Sorbinsäure und deren Homologen durch Wasserabspaltung aus den entsprechenden Oxyhydrosorbinsäuren mittels Natronlauge geben die Verfasser, Jaworsky und Reformatzky[1], wenigstens noch an, daß sie in der Litteratur mit Ausnahme analoger Angaben Fittigs[2], kein gleiches Beispiel finden konnten. Aus diesem Grunde habe ich mich eingehend mit der Litteratur beschäftigt und gefunden, daß gerade entgegen der obigen Ansicht die Abspaltung von Wasser mittels Alkalien eine große Verbreitung gefunden hat. Beruhen doch schon zunächst die zahlreichen mit Natronlauge, Natriumäthylat und Natriumalkoholat ausgeführten Kondensationen der Aldehyde und Ketone mit Aldehyden, Ketonen, Nitrilen und Säureestern alle auf Wasserabspaltung der intermediär durch Aldolkondensation gebildeten Carbinole. Beispielsweise würde die Kondensation von Benzaldehyd mit Acetaldehyd folgendermaßen verlaufen:

[1] Ber. 35, 3636 (1902).

[2] Ann. 283, 58 (1894); vgl. besonders Fichter und Dreyfus, Ber. 33, 1452 (1900).

I. $C_6H_5CHO + CH_3CHO = C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO$
β-Phenyl-β-oxypropionsäurealdehyd,

II. $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot CHO = H_2O$
$+ C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CHO$ Zimmtaldehyd.

In einigen Fällen ist es sogar gelungen, das Zwischenprodukt zu isolieren, z. B. gelang es Kohn[1], aus dem Valeral mit alkoholischem Kali zunächst das Valeraldol zu isolieren, welches er dann durch weitere Behandlung mit diesem Reagens in das H_2O ärmere α-Isopropyl-β-isobutylacroleïn überführen konnte.

Eine wasserspaltende Wirkung des alkohol. KOH ist auch von Limpricht und Schwanert[2] beobachtet worden. Das Phenylbenzylcarbinol (Toluylenhydrat) geht beim Erhitzen damit auf 170° über in Stilben

$$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 =$$
$$C_6H_5 \cdot CH : CH \cdot C_6H_5 + H_2O.$$

Auch im weiteren Verlauf meiner Arbeit ist es mir gelungen, auf diesem Wege vom Carbinol zur Äthylenverbindung zu gelangen, wobei zu gleicher Zeit auch eine Entalkylierung der vorhandenen Methoxylgruppe stattfand.

In gleicher Weise, wie ich aus dem 2-Phenylcumaran nur das o-Oxydiphenyläthylen gewinnen konnte, erhielt ich aus 2-Phenyl-4-Methylcumaran nur das p-Kresylphenyläthylen; selbst aus dem Cumaran konnte ich keine Spur des gewünschten Carbinols, sondern auch nur das H_2O ärmere Produkt, das o-Oxystyrol gewinnen.

[1] Monatsh. f. Chem. 18, 189 (1897).

[2] Ann. 155, 64 (1870); vgl. auch Beilstein II, 1079.

Betrachtet man nur die Ausgangs- und Endprodukte, so kann man die Wirkung des alkoholischen Kalis auf die Cumarane auch als **„Umlagerung der Cumarane in die isomeren Äthylenverbindungen“** bezeichnen.

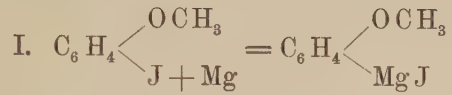
Den Beweis, daß das aus dem 2-Phenylcumaran erhaltene isomere Produkt wirklich o-Oxydiphenyläthylen war, konnte ich durch die Synthese aus dem o-Methoxydiphenylmethylcarbinol liefern. Dieser tertiäre Alkohol wurde in sehr guter Ausbeute mit Hilfe der eleganten Grignard'schen Methode[1] durch Einwirkung von o-Jodanisol auf Acetophenon erhalten.

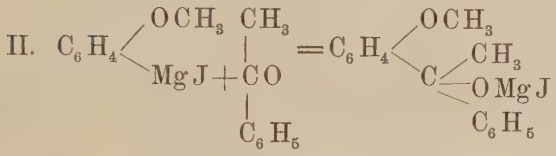
---

[1] Literatur über Magnesiumalkylverbindungen und ihre Reaktionen:

Cahours, Ann. 114, 240. — Löhr, Ann. 261, 72. — Fleck, Ann. 276, 134. — Barbier, Compt. rend. 128, 110. — Grignard, ibid. 130, 1322. — Blaise, ibid. 132, 38. — Grignard, ibid. 132, 336. — Blaise, ibid. 132, 478. — Béhal, ibid. 132, 480. — Masson, ibid. 132, 463. — Valeur, ibid. 132, 833. — Grignard, ibid. 132, 558. — Grignard und Tissier, ibid. 132, 683, 835 und 1182. — Moureu, ibid. 132, 837. — Blaise, ibid. 132, 839, 978. — Grignard, Bull. soc. chim. (3) 25, 497. — Ann. de l'Univ. de Lyon 1901, Heft 6, 1. — Zelinsky, Ber. 34, 2877, 3950 (1901). — Grignard, Ann. chim. phys. (7) 24, 433. — Blaise, Compt. rend. 133. 1217. — Grignard und Tissier, ibid. 134, 107. — Blaise, ibid. 134, 551. — Grignard, ibid. 134, 849. — Konowaloff, Journ. Russ. phys. chem. Ges. 34, 26. — Zelinsky, Ber. 35, 2138, 2687, 2692 und 4415 (1902). — Zelinsky und Gutt, Ber. 35, 2140 (1902). — Houben und Kesselkaul, Ber. 35, 2519 und 3695 (1902). — Klages, Ber. 35, 2634, 2646 und 3506 (1902). — Zelinsky und Moser, Ber. 35, 2684 (1902). —

Folgendes Schema möge den Verlauf der Reaktion erklären:





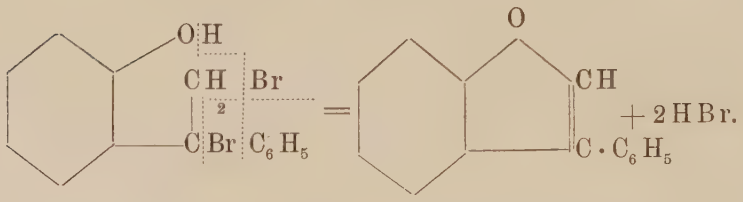
Letztere Verbindung liefert mit Wasser den freien Alkohol, der durch Behandlung mit alkoholischem Kali unter Entalkylierung und Wasserabspaltung in das entsprechende o-Oxydiphenylenäthylen übergeht, das vollkommen identisch war mit dem aus dem 2-Phenylcumaran gewonnenen Produkt.

Da durch diese Synthese dieses ungesättigte Phenol leicht zugänglich geworden war, so lag der Gedanke

---

Beyer und Villiger, Ber. 35, 3025 (1902). — Sand und Singer, Ber. 35, 3185 (1902). — Malmgren, Ber. 35, 3910 (1902). — Tschugaeff, Ber. 35, 3912 (1902). — Grignard, Compt. rend. 135, 627. — Grignard, Ann. chim. phys. (7) 27, 548. — Meunier, Compt. rend. 136, 758. — Zelinsky, Ber. 36, 208 (1903). — Grignard, Compt. rend. 136, 1200 und 1260. — Weigert, Ber. 36, 1007 (1903). — Sachs und Loewy, Ber. 36, 1588 (1903). — Auwers und Keil, Ber. 36, 1868 (1903). — Wieland, Ber. 36, 2315 (1903). — Malmgren, Ber. 36, 2608 (1903). — Houben, Ber. 36, 2897, 3083, 3087 (1903). — Schroeter, Ber. 36, 3005 (1903). — Werner, Ber. 36, 3618 (1903). — Gattermann, Ber. 36, 4152 (1903).

nahe, analog der Darstellung des 1-Benzoylcumarons[1] eine Synthese des 2.Phenylcumarons zu erwirken, die folgendermaßen verlaufen mußte:



Diese Erwägung führte mich zum zweiten Teil meiner Arbeit, nämlich zu den

Synthesen der Phenylcumarone.

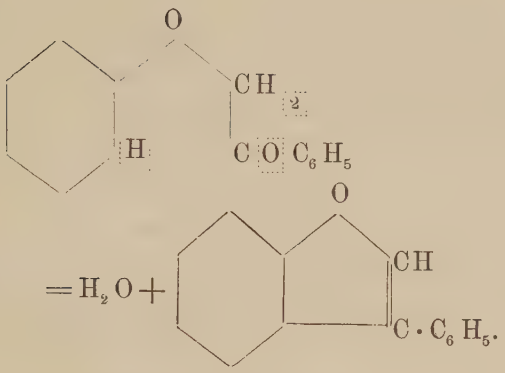
Das 2-Phenylcumaron war bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen, die jedoch bisher alle resultatlos verlaufen sind.

Während das Phenoxyaceton sich nach einer Synthese von R. Stoermer[2] leicht zum 2-Methylcumaron kondensieren läßt, wollte es Atenstädt[3] trotz Anwendung aller gebräuchlichen Kondensationsmittel nicht gelingen, beim analogen Phenoxyacetophenon eine Kondensation zum 2-Phenylcumaron zu bewirken. Die Abspaltung von Wasser sollte in folgender Weise stattfinden:

[1] Konstanecki und Tambor, Ber. 29, 237 (1896).

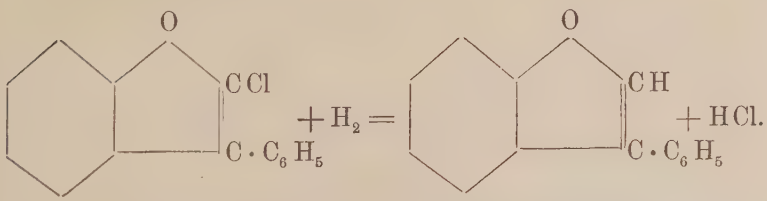
[2] Ber. 28, 1254 (1895); Ann. 312, 274 (1900); Habilitationsschrift Rostock 1897.

[3] Inaug.-Diss. Rostock 1902; Ber. 35, 3563 (1902).



Die Phenylgruppe scheint hier einen reaktionshindernden Einfluß auf die Methylengruppe auszuüben, denn auch bei Gegenwart kondensationsfördernder Gruppen konnte kein Ringschluß bewirkt werden; eine Synthese des 2-Phenylcumarons durch Kohlenstoffbindung scheint hiernach ausgeschlossen; auch Versuche, mit Hilfe von Magnesium aus dem o-Bromphenoxyacetophenon nach Grignard das 2-Phenylcumaron zu synthesieren, verliefen resultatlos.

Ferner hat Reuter im hiesigen Laboratorium vergeblich versucht, durch Reduktion des 1-Cl-2-Phenylcumarons zum 2-Phenylcumaron zu gelangen, gemäß folgender Gleichung:

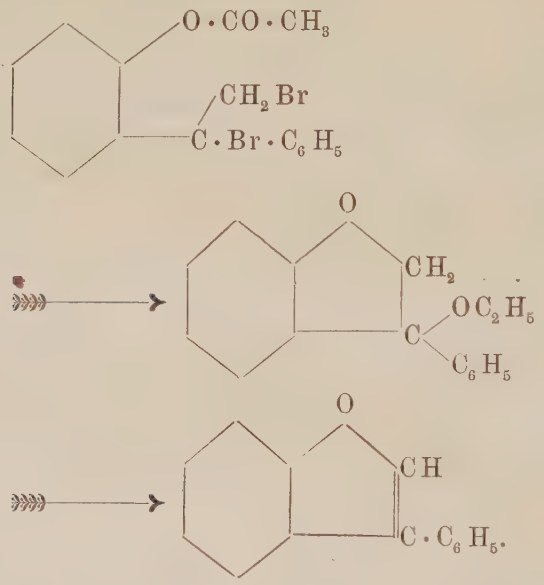


Die Reduktion ging aber, wenn sie überhaupt stattfand, stets weiter, und es resultierte immer nur

2-Phenylcumaran, welches sich so in sehr guter Ausbeute erhalten läßt.

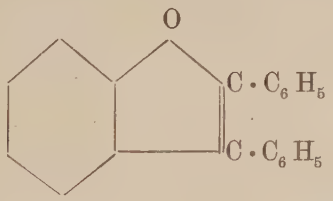
Von besonderem Interesse war es daher, den oben angedeuteten Ringschluß zwischen dem Phenol-Sauerstoff und dem Äthylen-Kohlenstoff herbeizuführen, und so zum 2-Phenylcumaron zu gelangen.

Das Acetyl-o-Oxydiphenyläthylendibromid liefert in der Tat nicht nur das gewünschte Cumaron, sondern es konnte noch ein Zwischenprodukt isoliert werden, nämlich das 2-Äthoxy-2-Phenylcumaran, das schon beim Erhitzen unter Abspaltung von Alkohol in 2-Phenylcumaron übergeht:



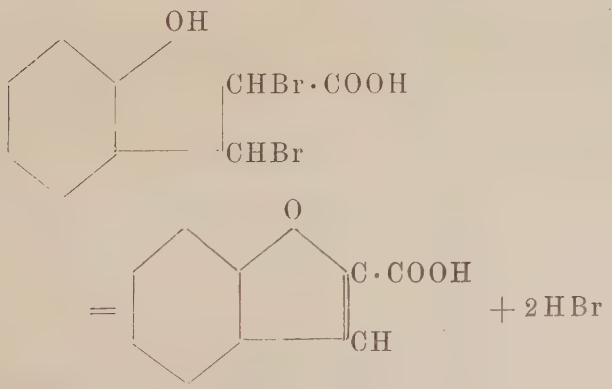
Besonders durch die vorzügliche, entalkylierende Wirkung des alkoholischen Kalis, die auch im weiteren Verlauf meiner Arbeit wiederholt bestätigt wurde, sind

die freien o-Vinylphenole relativ leicht zugänglich geworden, es ist hiermit also über die Dibromide ein neuer Weg zur Darstellung der Cumarone gegeben. Das noch nicht bekannte 1-2-Diphenylcumaron würde sich beispielsweise folgendermaßen erhalten lassen: Das mit Hilfe der Grignard'schen Reaktion aus o-Jodanisol und Desoxybenzoin darzustellende o-Methoxydiphenylbenzylcarbinol muß beim Erhitzen mit alkohol. Kali o-Oxytriphenyläthylen liefern, das wiederum über die Dibromacetylverbindung leicht in



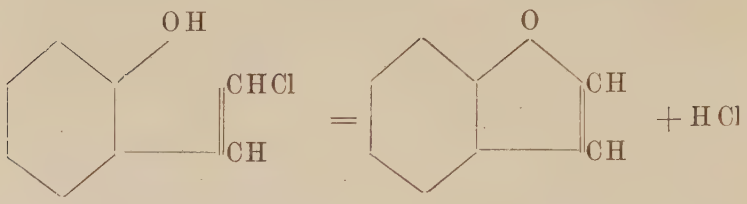
übergehen wird.

Eine Analogie bezüglich des Ringschlusses bei dieser neuen Cumaronsynthese bilden die Synthese der 1-Cumarilsäure von Perkin[1] aus dem Cumarindibromid



[1] Zeitschrift f. Chemie 1871, 178; Fittig und Ebert, Ann. 216, 163 (1883).

und auch die Synthese des Cumarons von Komppa[1]



Bereits mehrere Monate, bevor ich die obige Synthese des 2-Phenylcumarons bewirkte, hatte ich, allerdings ohne zu ahnen, schon diese Verbindung in Händen gehabt. Gelegentlich mehrerer erfolgloser Versuche zur Darstellung von 1-Br-2-Phenylcumaron erhielt ich einmal ein öliges, in Natronlauge unlösliches Produkt, das später als freies 2-Phenylcumaron erkannt wurde. Da diese Bildung aber durch die Wirkung des Phosphoroxybromids nicht zu erklären, so konnte man, wie die Versuche ergeben haben, mit Recht vermuten, daß eine Verunreinigung, nämlich Phosphortribomid, diese Entstehung veranlaßt habe. Das Phosphortribromid besitzt nämlich eine eigenartige, bisher völlig unbekannte Eigenschaft, da es im vorliegenden Falle direkt sauerstoffentziehend wirkt, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme zu bieten[2].

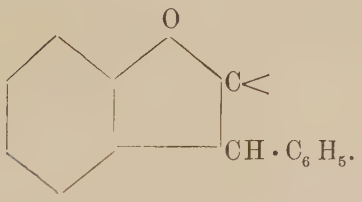
Der vorliegende Fall beansprucht ein größeres Interesse, da derselbe uns auf das wichtige Gebiet

[1] Ber. 26, 2971 (1893).

[2] Ähnliche Reduktionsmittel sind im Fe, S und Zn bekannt; ferner besonders im P_2S_5 nach Andreocci (Ber. 24, Referate 204 und 648 (1891). Knorr und Duden erhielten so z. B. aus:

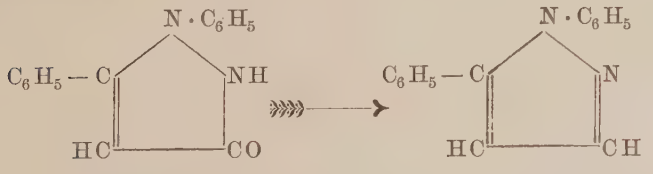
der intramolekularen Wanderung der Atome und Radikale führt.

Wie leicht ersichtlich, muß, wenn die Annahme richtig ist, durch die oben erwähnte Eigenschaft des Phosphortribromids aus dem o-Oxydiphenylessigsäurelakton zunächst folgender Körper entstehen:



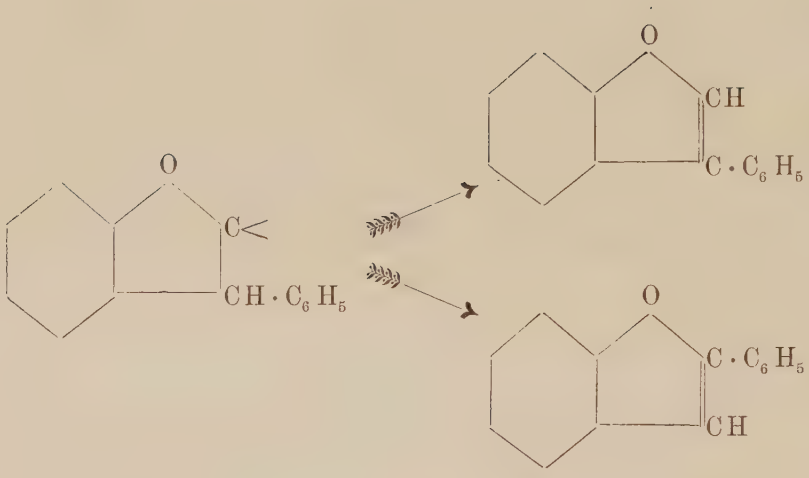
Diese Verbindung, die ja zwei freie Valenzen enthält, kann nicht beständig sein, sondern wird im Momente der Entstehung eine intramolekulare Atomverschiebung erleiden.

Der vorliegende Fall bot nun aber ein ganz besonderes Interesse, da in Nachbarstellung sich zwei verschiedene Radikale befinden. Man konnte also sowohl die Bildung des 2-Phenylcumarons als auch die des 1-Phenylcumarons erwarten:



1,5-Diphenylpyrazolon. 1,5-Diphenylpyrazol.

(Ber. 26, 109 (1893).

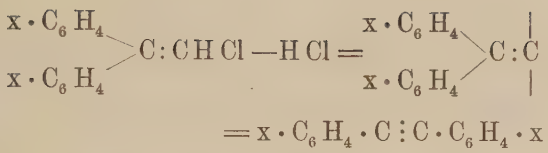


Wie im experimentellen Teil ausführlich beschrieben, ist es mir nicht nur möglich gewesen, beide Phenylcumarone zu erhalten, sondern ich konnte auch Methoden finden, die gestatten, entweder nur 2-Phenylcumaron oder fast ausschließlich 1-Phenylcumaron zu gewinnen.

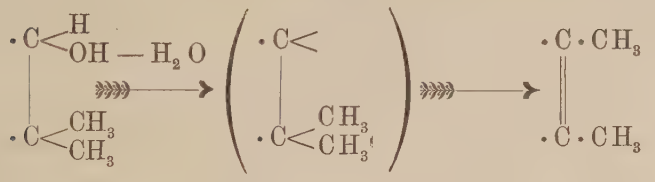
Eine solche willkürliche Wanderung verschiedener Atome, resp. Radikale, wo man es, wie im vorliegenden Falle, vollkommen in der Hand hat, entweder H oder C_6H_5 wandern zu lassen, dürfte bisher wohl kaum beobachtet sein. Dieselbe findet aber eine sehr einfache Erklärung gerade in der Annahme des obigen nicht beständigen Zwischenproduktes, welche auch durch die Erklärungen über den Verlauf einiger Synthesen von Fritsch und neuerdings von Knorr eine Bestätigung findet.

Die Bildung des Tolans aus dem Diphenylmonochloräthylen verläuft nach Fritsch[1] folgendermaßen:

[1] Ann. 279, 322 (1894).



In einer erst kürzlich erschienenen Mitteilung von Knorr und Jochheim[1] „Ueber die Umwandlung des 1-Phenyl-3·4·4 trimethyl-5-oxy-pyrazolin in 1-Phenyl-3·4·5-trimethylpyrazol“ gibt Knorr folgende Erklärung für den Verlauf der Reaktion:



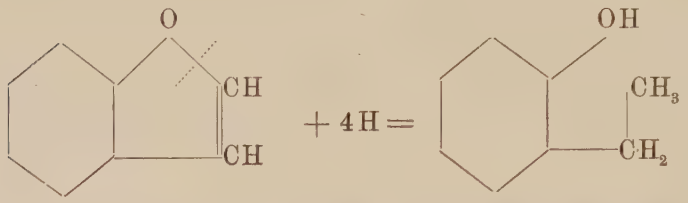
Die eigenartige, Sauerstoff herausnehmende Reaktion des Phosphortribromids erinnert an die analoge bekannte Reaktion des Phosphorpentasulfides, welche ausgedehnte Anwendung auf pyridonartige Körper gefunden hat, aber auf Laktone noch nicht angewandt ist.

Dies gab Veranlassung, auch die Einwirkung des Phosphorpentasulfides zu untersuchen, und ich bin auch auf diesem Wege zum 2-Phenylcumaron gekommen.

Das 2-Phenylcumaron selbst besitzt noch mehrere bemerkenswerte Eigenschaften. Es kann nämlich in zwei allotropen Modifikationen erhalten werden, die sich leicht ineinander überführen lassen. Besonders auffallend ist auch das Verhalten bei der Reduktion mit Natrium und Alkohol. Während nach den Unter-

[1] Ber. 36, 1272 und 1275 (1903).

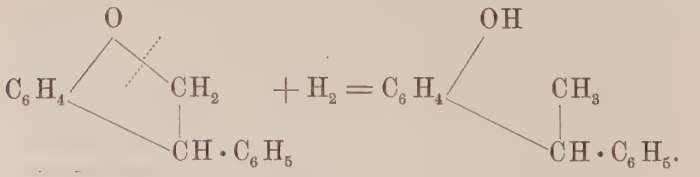
suchungen von Alexander[1] das Cumaron zum Teil neben der Sättigung der Doppelbindung noch eine Aufspaltung in folgendem Sinne erleidet:



liefert das 2-Phenylcumaron keine Spur eines Aufspaltungsproduktes, es entsteht ausschließlich das 2-Phenylcumaran. Das 1-Phenylcumaron gibt aber dagegen nach Versuchen des Herrn Reuter neben sehr wenig 1-Phenylcumaran fast nur das Aufspaltungsprodukt, nämlich o-Oxydibenzyl. Auch durch die Färbung der Isomeren durch konzentrierte Schwefelsäure läßt sich die Stellung des Phenyls erkennen.

Wie bereits ausführlich gezeigt, geht das 2-Phenylcumaran mit alkoholischem Kali unter Aufspaltung leicht in o-Oxydiphenyläthylen über.

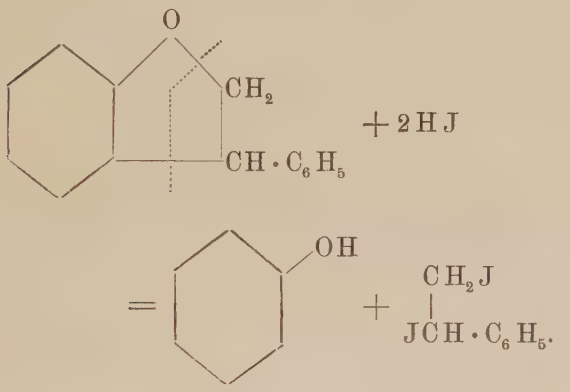
Auf Grund der Aufspaltung des Cumarans mittels Jodwasserstoffsäure, die von Baeyer und Seuffert[2] ausgeführt wurde, konnte man wohl erwarten, daß man vom 2-Phenylcumaran zum o-Oxydiphenyläthan gelangen würde.



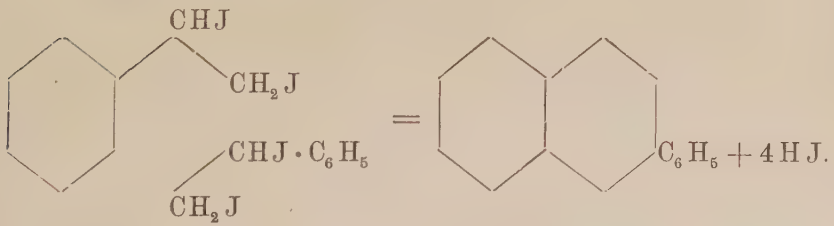
[1] Ber. 25, 2049 (1892).

[2] Ber. 34, 52 (1901).

Dies ist aber nicht der Fall, da die Jodwasserstoffsäure hier nicht nur entalkylierend, sondern auch spaltend wirkt, so daß aus 2-Phenylcumaran Phenol und wahrscheinlich Styroldijodid entsteht:



Dieses Styroldijodid erleidet nun unter Abspaltung von Jodwasserstoffsäure eine Kondensation zu β-Phenylnaphthalin, eine Reaktion, die durchaus der von Zincke[1] beobachteten Kondensation des Styrolenalkohols zu diesem Kohlenwasserstoff entspricht:



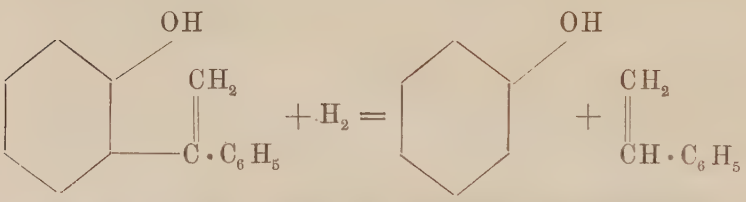
Die Untersuchungen von M. Reuter in der gleichen Richtung sind also als durch die Tatsachen überholt

[1] Ann. 216, 302 (1883); 226, 47 (1884); 240, 137 (1887).

anzusehen, da er glaubte, daß die Reaktion nach der von Baeyer beim Cumaran beobachteten verlaufen würde.

Eine derartige auffällige Abtrennung von Kohlenstoff mittels Jodwasserstoffsäure, wie sie für obige Untersuchungen angenommen werden muß, ist aber z. B. schon von Weiler[1] bei den homologen Benzophenonen, sowie von Klages[2] beim Mesitylmethylcarbinol beobachtet worden.

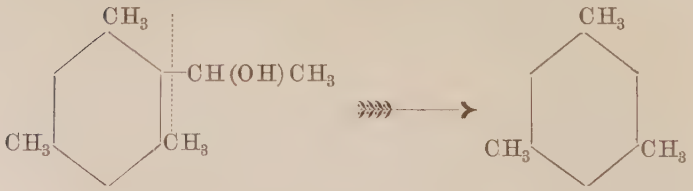
Auch die von mir studierte Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf das dem 2-Phenylcumaron isomere o-Oxydiphenyläthylen führte zu einer analogen Kohlenstoffsprengung in Phenol und Styrol:



und dann weiter, analog der von Königs[1] beobachteten Einwirkung dieser Körper aufeinander (bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure), zum p-Oxydiphenyl-

[1] Ber. 32, 1908 (1899).

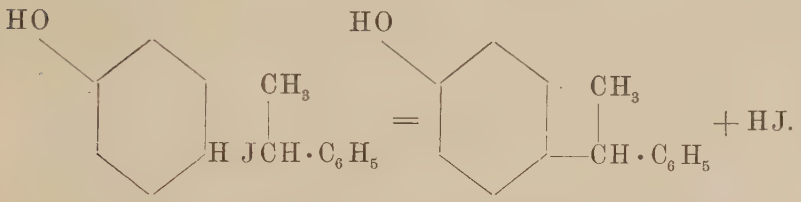
[2] Das Mesitylmethylcarbinol liefert z. B. Mesitylen:



Ber. 35, 2256 (1902).

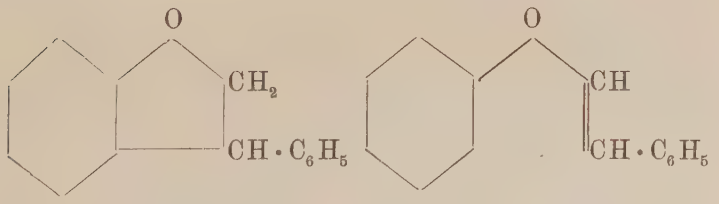
[3] Ber. 23, 3144 (1890); 24, 3889 (1891).

äthan, wobei man annehmen kann, daß das HJ-Additionsprodukt aus Styrol mit Phenol in folgendem Sinne reagiert habe:



Aus Phenol und reinem Styrol läßt sich, wie ich beobachtete, ebenso wie mit konz. H_2SO_4 nach Königs, auch mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure p-Oxydiphenyläthan gewinnen.

Um die nach den obigen Auseinandersetzungen erklärliche Bildung des Phenylnaphthalins, von dem stets nur eine minimale Menge entstand, auch experimentell weiter zu stützen, habe ich das dem 2-Phenylcumaran (I) ähnliche, ihm isomere ω-Phenoxystyrol (II) dargestellt und zur Untersuchung herangezogen:



Es war nämlich anzunehmen, daß diese Verbindung, bei der die Sprengung zwischen 2 Kohlenstoffatomen durch Jodwasserstoff nicht mehr nötig war, im übrigen analoge Umsetzungen zeigen würde. Dies war in der

Tat der Fall, und es entstand mit HJ gleichfalls dasselbe β-Phenylnaphthalin von Zincke, das durch seine Reaktionen, speziell die Überführung in das Naphtochinon, vollständig indentifiziert und mit dem aus Phenylcumaran entstandenen Produkt als übereinstimmend erkannt wurde.

Das zu diesen Versuchen nötige ω-Phenoxystyrol konnte ich in ganz guter Ausbeute aus der α-Phenoxyzimmtsäure erhalten, die beim Erhitzen unter Abspaltung von CO_2 leicht in jene Verbindung übergeht:

$$C_6H_5CH=\underset{\displaystyle CO_2H}{\underset{|}{C}}\cdot OC_6H_5 = C_6H_5CH=CH\cdot OC_6H_5 + CO_2$$

Die α-Phenoxyzimmtsäure, die bereits Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen ist[1], habe ich durch Verseifung ihres Esters erhalten, den ich durch Kondensation von Phenoxyessigsäureäthylester und Benzaldehyd gewann.

Diese Synthese, die in der Claisen'schen Zimmtsäuresynthese[2] ein Analogon besitzt, hat noch eine größere Bedeutung, da sie nämlich einen Einblick in den Verlauf der Kondensation gestattet, die bisher noch keine genügende Erklärung gefunden hatte.

Claisen führt in seiner Abhandlung wörtlich an: „Die direkte Bildung des Zimmtsäureesters aus Benzaldehyd und Essigester nach folgender Gleichung:

[1] Oglialoro, Jahresb. d. Chem. 1880, 876; Bakunin. C. 1900 II, 1278; Stoermer und Wehln, Ber. 35, 3555 (1902).

[2] Ber. 23, 978 (1890), D.R.P. 53671.

$$C_6H_5 \cdot CHO + CH_3 \cdot COOC_2H_5 + Na$$
$$= C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOC_2H_5 + NaOH + H$$

halte ich für wenig wahrscheinlich, da das entstehende wasserfreie NaOH doch auf den Zimmtsäureester einwirken und zu zimmtsaurem Natron verseifen sollte. Eher glaube ich, daß Benzaldehyd, Essigester und Natrium zunächst zu Natrium-Phenylmilchsäureester zusammentreten."

$$C_6H_5CHO + CH_3 \cdot COOC_2H_5 + Na$$
$$= C_6H_5CH(ONa)CH_2 \cdot COOC_2H_5 + H.$$

Diese Annahme wurde zwar auch von Michael[1] bestätigt, aber auch nicht bewiesen; sie stimmt aber mit dem Resultat meiner Untersuchung überein.

Claisen nimmt nun aber weiter an, daß die Entstehung des Zimmtsäureesters auf einer Zersetzung des freigemachten Esters bei der Destillation beruht:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,\underset{\boxed{OH}}{\underset{|}{CH}} \cdot \underset{\boxed{H}}{\underset{|}{CH}} \cdot COOC_2H_5 \end{array}$$
$$= C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot COOC_2H_5 + H_2O$$

Diese Annahme wurde aber schon von Michael als fraglich bezeichnet, da er weder bei der Destillation noch bei der Verseifung des Rohproduktes Phenylmilchsäure beobachten konnte. Nach den von mir bei obiger Kondensation gemachten Erfahrungen findet schon während der Kondensation eine Abspaltung von NaOH statt. Dieses freie NaOH wirkt wahrscheinlich nur verseifend auf den überschüssigen Essigester, so daß

---

[1] Ber. 33, 3768 (1900).

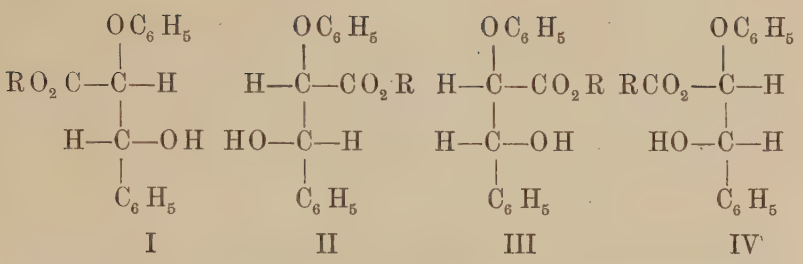
man nur den Ester und nicht das Natriumsalz der Zimmtsäure erhält. Die Abspaltung von NaOH wird hier besonders leicht erfolgen, da eine CH_2-Gruppe sich in Nachbarstellung befindet. Daß intermediär aber wirklich eine Milchsäure entsteht, die Michael bei der Zimmtsäure nicht hat erhalten können, habe ich durch Gewinnung der Phenoxyphenylmilchsäure bewiesen.

Bei der Kondensation des Phenoxyessigesters und Benzaldehyd mittels metallischen Natriums nehme auch ich in Übereinstimmung mit Claisen und Michael an, daß zuerst die Na-Verbindung des α-Phenoxy-β-Phenyl-β-milchsäureesters entsteht:

$$C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot COOR + Na + C_6H_5CHO = \begin{matrix} C_6H_5O \cdot CH \cdot COOR \\ | \\ C_6H_5 \cdot CH(ONa) \end{matrix} + H$$

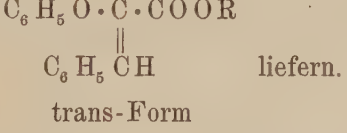
Der weitere Verlauf der Synthese wird besonders leicht verständlich, wenn diese aldolartige Kondensation vom stereochemischen Standpunkte aus betrachtet wird.

Nach der van't Hof-Le Bel'schen Hypothese sind von Verbindungen mit zwei ungleichartigen, asymmetrischen Kohlenstoffatomen vier optisch aktive und zwei razemische Modifikationen denkbar, die in der Tat auch beim Zimmtsäuredibromid sämtlich isoliert sind. Im vorliegenden Falle könnten also folgende vier Phenoxyphenylmilchsäureester entstehen, von denen je zwei Spiegelbilder sind und die razemischen Verbindungen bilden werden:



I II III IV

Wie leicht zu ersehen ist, werden die Modifikationen I und II leicht H_2O bezw. NaOH abspalten und in Phenoxyzimmtsäureester übergehen, also

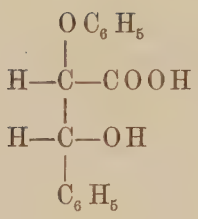


trans-Form

liefern.

Das dadurch frei werdende NaOH wird nun weiter auf III und IV verseifend wirken, es wird also das Natriumsalz der α-Phenoxy-β-Phenylmilchsäure gebildet werden. Es läßt sich aber nicht ohne weiteres sagen, ob die erhaltene Phenoxyzimmtsäure die Cis- oder Transform ist. Man weiß ja heute noch nicht einmal, ob die Zimmtsäure die Cis- oder Transform ist. Obige Transform anzunehmen, ist nur angängig, wenn man auch die beständige Zimmtsäure als Trans-form auffaßt.

Die Versuche haben nun in der Tat diese theoretische Betrachtung einigermaßen bestätigt. Es wurde nicht nur der Ester der α-Phenoxyzimmtsäure, sondern auch das Natriumsalz der α-Phenoxyphenylhydrakrylsäure erhalten. Die freie Säure würde also folgende Strukturformel besitzen:



die auch durch die Beständigkeit gegen heiße Alkalien und kochende verdünnte Schwefelsäure plausibel erscheint.

Daß sie nicht etwa bloß als Phenoxyzimmtsäure mit 1 Mol. Krystallwasser anzusehen ist, wird dadurch bestätigt, daß das Wasser beim Erhitzen nicht ohne tiefer greifende Zersetzung zu entfernen ist, und auch ihr Na-Salz zerfällt beim Erhitzen in Benzaldehyd und Phenoxyessigsäure.

Von größerem Interesse würde es sein, wenn es gelänge, zu beweisen, daß die angenommene Formel der subst. Milchsäure wirklich der andern Allo-Phenoxyzimmtsäure zugehört. Bisher ist nur bewiesen, daß die Phenoxyphenylmilchsäure durch wasserentziehende Mittel in die bekannte (erste) Phenoxyzimmtsäure übergeht, was ja allerdings nach vorhergegangener Umlagerung in die stereoisomere Form möglich ist. Daïn[1] scheint vor kurzem aus der α-Methyl-β-Phenyl-β-milchsäure zwei stereoisomere α-Methylzimmtsäuren erhalten zu haben, es scheint dies also umso leichter vor sich zu gehen, wenn das α-C-atom einen Substituenten trägt. Nach der Claisen'schen Synthese läßt sich bekanntlich, obwohl diese grade bei niederer Temperatur verläuft, keine Allozimmtsäure erhalten.

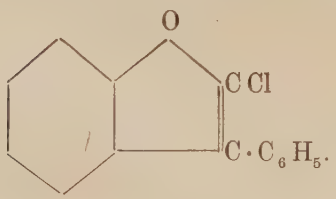
[1] Centr.-Bl. 1898, I, 674.

Durch Behandlung mit Acetylchlorid und darauf mit Essigsäureanhydrid konnte ich auch zur α-Phenoxyzimmtsäure vom Schmelzpunkt 181° gelangen, die dann weiter, wie gezeigt, unter Abspaltung von CO_2 in α-Phenoxystyrol übergeführt werden kann.

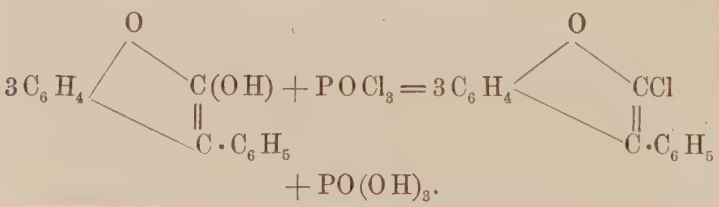
Von Interesse ist jedenfalls bei dieser Reaktion, daß anscheinend hier zum ersten Mal ein Zwischenprodukt nach der Claisen'schen Synthese hat gefaßt werden können.

Experimenteller Teil.

1-Chlor-2-Phenylcumaron.



Die Darstellung dieses Cumaronderivates erfolgte nach den Angaben von M. Reuter[1] durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das nach der tautomeren Formel reagierende Lakton der o-Oxydiphenylessigsäure.[2]



[1] Im hiesigen Laboratorium ausgeführte, noch nicht veröffentlichte Arbeit.

[2] Bistrzycki und Flatau, Ber. 28, 989 (1895); Ber. 30, 124 (1897).

Diese Synthese wurde zuerst im hiesigen Laboratorium von K. P. Grälert[1] ausgeführt, welcher so das 1-Chlorcumaron aus dem Lakton der o-Oxyphenylessigsäure gewann.

Im vorliegenden Falle verfuhr ich auf folgende Weise:

15 g Lakton (1 Mol.) wurden mit 11 g Phosphoroxychlorid (1 Mol.) im zugeschmolzenen Rohr langsam auf 135° erhitzt und 9 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Beim Öffnen des Rohres, das eine dicke dunkelgrüne Flüssigkeit enthielt, war starker Druck vorhanden. Der Inhalt wurde nun mit Wasser versetzt und mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, wodurch sowohl das überschüssige Phosphoroxychlorid zerstört, als auch unverändertes Lakton in Lösung gebracht wird, wozu zweckmäßig noch einige Zeit auf dem Wasserbade digeriert wurde. Nun wurde wiederholt ausgeäthert, der Äther nach dem Trocknen der stark blau fluoreszierenden Lösung über Chlorcalcium verdunstet und das zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Das zwischen 175—185° und 13 mm Druck übergehende, schwach blau fluoreszierende Öl stellt die gewünschte Chlorverbindung dar und siedete bei nochmaliger Destillation konstant unter 13 mm Druck bei 179° (corr.), unter 18 mm bei 191°, wobei die Fluoreszenz verschwand. Die Ausbeute betrug 65—72 % der Theorie.

Das 1-Chlor-2-Phenylcumaron bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem, aber eigenartigem Geruch. Das spezifische Gewicht wurde bei

[1] Ann. 313, 85 (1900).

$19^0 = 1{,}2378$ gefunden, der Brechungsindex n_D ist bei $20^0 = 1{,}6328$[1]; daraus berechnet sich die Molekularrefraktion nach der Formel

$$\mathfrak{M} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{P}{d}$$

zu 65,98, während $C_{14} H_9 OCl$ 64,12 verlangt[2].

Das Öl wird beim Abkühlen in einer starken Kältemischung, selbst beim längeren Aufbewahren in Winterkälte, nie fest. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit prächtig orangegelber Farbe, welche beim Erwärmen vollkommen verschwindet, wobei blaue Fluoreszenz auftritt. Beim weiteren Erhitzen nimmt die klare Lösung wieder rosa bis oft grüne Färbung an. Das Chlor ist, wie Reuter schon feststellte, sehr fest gebunden und geht nur mit Natrium und Alkohol heraus, wobei zugleich Hydrierung des Furanringes eintritt und 2-Phenylcumaran entsteht.

Versuche zur Darstellung von 1-Brom-2-Phenylcumaron.

Nach mehreren Versuchen war es B. Kahlert[3] gelungen, durch Einwirkung von Phosphoroxybromid

[1] Diese Bestimmungen wurden im hiesigen physikalischen Institut unter der liebenswürdigen Anleitung des Herrn Professor Dr. Matthiessen ausgeführt. Ich fühle mich veranlaßt, auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

[2] Den Berechnungen sind die im Richter org. Teil I, pag. 66 angegebenen Mittelwerte der Atomrefraktionen zu Grunde gelegt.

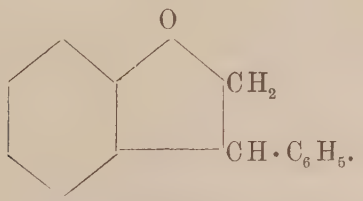
[3] Inaug.-Diss. Rostock 1902, pag. 50; Ber. 35, 1635 (1902).

auf das Lakton der o-Oxyphenylessigsäure das 1-Bromcumaron zu erhalten. Auf gleiche Weise versuchte ich deshalb zum 1-Brom-2-Phenylcumaron zu gelangen, wobei ich analog der Chlorverbindung verfuhr. Das nötige Phosphoroxybromid stellte ich mir teils nach den Angaben von Schall[1] aus PBr_5 und P_2O_5 dar, teils bezog ich es von E. de Haën, List.

Trotz zahlreicher Versuche, welche ich bei Temperaturen von 100—180° sowohl im geschlossenen, wie im offenen Rohr ausführte, gelang es nicht, das gewünschte Produkt zu erhalten. Nur einmal, als ich das Rohr auf 140—160° erhitzte, erhielt ich ein aus alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen flüchtiges Öl, welches bei 167—169° und 13 mm destillierte. Es zeigte aber nur schwache Bromreaktion, und die Analyse ergab statt 29,3 % (berechnet für $C_{14}H_9OBr$) nur 2,3 % Br. 0,1962 g Substanz gaben 0,0106 g AgBr.

Erst im weiteren Verlauf meiner Arbeit zeigte sich zufällig, daß hier 2-Phenylcumaron vorlag, und daß dessen Bildung an dieser Stelle auf Verunreinigung des angewandten Phosphoroxybromids durch Phosphortribomid zurückgeführt werden muß, worüber ich an späterer Stelle weiter berichten werde.

2-Phenylcumaran.



[1] Inaug.-Diss. Rostock 1898.

Wie schon erwähnt, erhält man nach Reuter das 2-Phenylcumaran, das Ausgangsprodukt für die weiteren Untersuchungen, leicht aus dem 1-Chlor-2-Phenylcumaron durch Reduktion mit Natrium und Alkohol.

30 g Natrium, welche sich in einem geräumigen, mit gut wirkendem Rückflußkühler versehenen Kolben befinden, wurden mit einer heißen Lösung von 15 g 1-Chlor-2-Phenylcumaron in der 10fachen Menge absoluten Alkohols übergossen und die Reaktion durch Erhitzen auf dem Wasserbade und zeitweises Nachgießen von heißem Alkohol zu Ende geführt. Das angewandte Natrium entspricht dem 5fachen der berechneten Menge. Der Kolbeninhalt wurde nun zur Zerstörung des Natriumäthylats mit Wasser zersetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Nach dem Ansäuren der stark alkalischen Flüssigkeit wurde dieselbe mehrfach mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Das 2-Phenylcumaran ging konstant bei 167° (corr.) und 14 mm als farbloses Öl über, welches beim Abkühlen zu harten Krystallen erstarrte. Aus heißem Alkohol krystallisierte es in derben zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkte 39°. Die Ausbeute betrug 92—94 % der Theorie.

Das 2-Phenylcumaran besitzt einen eigenartigen, vom 1-Chlor-2-Phenylcumaron deutlich verschiedenen Geruch und verhält sich als vollkommen gesättigte Verbindung. Es entfärbt Permanganatlösung nicht, gibt mit konz. Schwefelsäure keine Färbung. Mit etwas

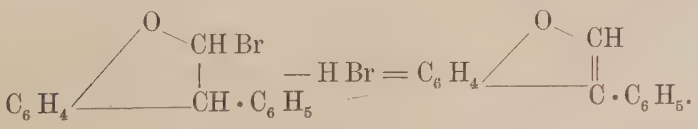
Eisenchlorid und konz. Schwefelsäure gibt es eine braune Färbung mit einem Stich ins Grüne. Brom wird in Eisessiglösung entfärbt und gibt eine monosubstituierte Verbindung, welche wahrscheinlich als

4-Brom-2-Phenylcumaran

zu betrachten ist.

2,5 g Cumaran wurden in 25 g Eisessig gelöst und allmählich mit einer Lösung von 2 g Brom in 10 g Eisessig versetzt. Nachdem Entfärbung eingetreten, verdünnte ich mit Wasser und nahm das oft schon krystallinisch ausfallende Bromprodukt in Äther auf. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde der Rückstand unter vermindertem Druck destilliert. Bei 218° und 24 mm ging ein farbloses Öl über, welches bereits in der Vorlage erstarrte. Aus heißem Alkohol krystallisierte es in derben spießigen Nadeln vom Schmelzpunkt 75°.

Aus der folgenden Analyse geht hervor, daß sich ein Monobromprodukt gebildet hatte, und zwar mußte sich das Brom in einem der Benzolkerne befinden, da es durch Behandlung mit alkoholischem Kali oder mit Natriumäthylat nicht gelang, eine bromfreie Verbindung zu erhalten. Wäre 1- oder 2-Brom-2-Phenylcumaran entstanden, so müßte ich leicht durch Abspaltung von HBr das 2-Phenylcumaron erhalten haben.



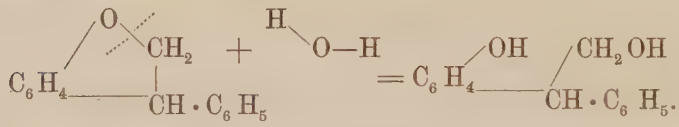
Analyse.

0,1742 g Substanz lieferten 0,1174 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{11}OBr$:	
$Br = 29{,}09\ \%$.	$28{,}68\ \%$.

Die Aufspaltung des 2-Phenylcumarans durch alkoholisches Kali.

Wie bereits in der Einleitung ausführlich dargelegt, ist es Stoermer und Kahlert gelungen, das Cumaron durch alkoholisches Kali unter Wasseranlagerung aufzuspalten. In gleicher Weise hoffte ich deshalb, vom 2-Phenylcumaran zum o-Oxydiphenyläthylalkohol zu gelangen, dessen Bildung durch folgende Gleichung erklärt würde:



15 g 2-Phenylcumaran wurden mit 30 g Ätzkali und 60 g Alkohol in einem kupfernen Autoklaven von 150 ccm Inhalt während 18 Stunden in Ölbade auf ungefähr 200° erhitzt. Beim Öffnen des Autoklaven zeigte sich Druck, das entweichende Gas brannte mit leuchtender Flamme und scheint Äthylen zu sein, denn nach den Untersuchungen von Guerbet[1] setzt sich Alkohol und Natriumäthylat bei 210° nach folgender Gleichung um:

$$C_2H_5OH + C_2H_5ONa = C_2H_4 + CH_3 \cdot COONa + H_2$$

Die sich hierbei bildende Essigsäure war im Verlauf der Untersuchung auch nachzuweisen.

[1] C. 1899, I, 1104.

Der Autoklaveninhalt wurde nun zur Aufarbeitung mit viel Wasser verdünnt, wodurch Trübung eintrat, und dann wiederholt, 4—5mal, ausgeäthert, bis nichts mehr vom Äther aufgenommen wurde. (Ätherrückstand A.)

Nunmehr wurde die alkalische Flüssigkeit mit starker Salzsäure angesäuert, wobei allerdings nur schwache Trübung auftrat, und abermals mit Äther erschöpft. Beim Verdunsten des letzteren trat ein intensiver, stechender Geruch auf, der an Essigsäure erinnerte, weshalb ich den Äther bei möglichst niedriger Temperatur entfernte.

Der braune Rückstand mußte den gesuchten o-Oxydiphenyläthylalkohol enthalten. Es zeigte sich aber, daß dies nicht der Fall, da der Ätherrückstand vollkommen in Sodalösung löslich war. Es konnte jetzt nur noch o-Oxydiphenylessigsäure vorliegen und, um diese zu isolieren, unterwarf ich, da die Ausbeute nur sehr gering war, das Produkt mehrerer Versuche der Destillation unter gewöhnlichem Druck. Zwischen 95—110° ging zunächst eine wasserhelle Flüssigkeit über, welche sauer reagierte und auch an ihren Reaktionen als die schon oben erwähnte Essigsäure erkannt wurde. Bei weiterem Erhitzen stieg die Temperatur schnell auf über 300°, und es ging unter Wasserabspaltung ein Öl über, welches bald erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisiert, zeigte der Körper den Schmelzpunkt des o-Oxydiphenylessigsäurelaktons[1] von 114°. Die Über-

[1] Ber. 28, 989 (1895).

führung in die zugehörige, bei 85—87° schmelzende Säure bestätigte, daß wirklich o-Oxydiphenylessigsäure entstanden sei, welche bei der Destillation leicht in das Lakton übergeht. Die Ausbeute war nur sehr gering: 0,2 g Lakton aus 30 g Cumaran.

Analyse.

0,1697 g Substanz gaben 0,4966 g CO_2
und 0,0756 g H_2O.

Für $C_{14}H_{10}O_2$ berechnet 80,00% C; 4,76% H
gefunden 79,81% C; 4,91% H.

Ätherrückstand A.

Aus dem so erhaltenen Resultat mußte man schließen, daß unter den angewandten Bedingungen eine Aufspaltung so gut wie garnicht erfolgt war. Der Ätherrückstand A mußte also fast das gesamte Ausgangsmaterial zurückliefern. Zu diesem Zweck wurde das restierende Öl im Vakuum destilliert. Es ging konstant bei 168—170° und 14 mm Druck vollkommen farblos über, während das 2-Phenylcumaran unter denselben Bedingungen schon bei 167° siedete. Diese, wenn auch geringe Differenz, sowie die Beobachtung, daß das gewonnene Öl unter keinen Bedingungen zum Erstarren zu bringen war, ließen vermuten, daß hier 2-Phenylcumaran nicht mehr vorlag. Auch durch folgende Reaktionen wurde dies vollkommen bestätigt. Die geringsten Spuren geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine prächtige, intensive Rotfärbung; auch wird Permanganatlösung sofort entfärbt.

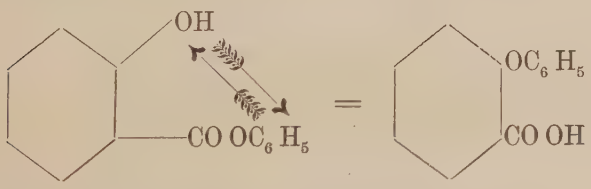
Da durch die Analyse eine Aufklärung zu erwarten war, so wurde nachstehende Verbrennung ausgeführt:

0,2032 g Substanz lieferten 0,6391 g CO_2
und 0,1098 g H_2O,

woraus sich ergibt für C = 85,91 %,
H = 6,00 %.

Diese Zahlen stimmen auffallend für einen Körper $C_{14}H_{12}O$, welcher 85,71 % C und 6,12 % H verlangt. Das 2-Phenylcumaran, welches dieser Zusammensetzung entspricht, kann aber, wie bereits festgestellt, nicht vorliegen; es muß also mit dem Ausgangsprodukt doch eine Reaktion erfolgt sein.

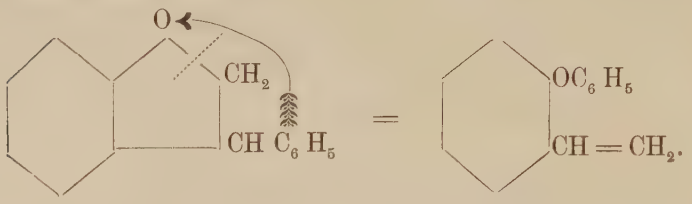
Die beobachtete Wanderung des Phenyls bei der Überführung des Salicylsäurephenylesters in die isomere Phenyläthersalicylsäure von Graebe[1], sowie neuerdings von Fosse[2] mittels Natriums resp. Natriumkarbonats nach folgendem Schema:



sowie die sehr interessanten Abhandlungen von Lapworth[3] und Erlenmeyer jun.[4]: „Über intramolekulare Umlagerungen“ ließen vermuten, daß auch hier eine

[1] Ber. 21, 502 (1888).
[2] C. 1903, I, 1362.
[3] C. 1898, I, 303.
[4] Ann. 316, 75 (1901).

derartige Umlagerung, wie sie folgende Gleichung zeigen möge, eingetreten sei:



Diese Bildung des o-Phenoxystyrols kann unter den im Autoklaven herrschenden Verhältnissen nicht unmöglich erscheinen. Der Beweis, daß hier wirklich der Phenyläther des o-Oxystyrol vorliege, mußte leicht durch Oxydation zur Phenyläthersalicylsäure vom Schmelzpunkte 113° erbracht werden.

Die Oxydation wurde in der Weise ausgeführt, daß 1 g der Substanz in wässeriger Suspension unter Erwärmen auf dem Wasserbade solange mit einer alkalischen Permanganatlösung versetzt wurde, bis keine Entfärbung mehr eintrat. Darauf wurde vom ausgeschiedenen Braunstein abfiltriert, die klare Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Ätherrückstand krystallisierte aus heißem Wasser in glänzenden Blättern, welche leicht sublimierbar waren und dann bei 121° schmolzen. Der Schmelzpunkt sowie die Analysen stimmen nicht für Phenylsalicylsäure, sondern auf Benzoesäure:

Analyse.

I. 0,0988 g Substanz gaben 0,2484 g CO_2 und 0,0464 g H_2O

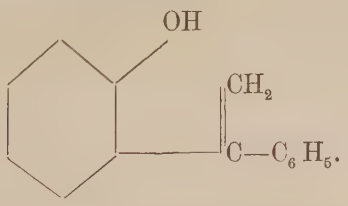
II. 0,1122 g Substanz gaben 0,2832 g CO_2 und 0,0509 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_7 H_6 O_2$	I.	II.
C = 68,85 %	68,57 %;	68,84 %
H = 4,92 %.	5,22 %;	5,04 %.

Die Annahme, daß die Verbindung als Phenyläther des o-Oxystyrol zu betrachten sei, mußte jetzt aufgegeben werden, da die Entstehung der Benzoesäure sich damit nicht erklären läßt.

Ganz unerwartet zeigte sich bei weiterer Untersuchung, daß dieser durch Ausäthern einer alkalischen Flüssigkeit gewonnene Körper doch von verdünnter Natronlauge klar gelöst wird; aber sonderbarerweise daraus durch Ausschütteln mit Äther wiedergewonnen werden kann. Alle weiteren Versuche bestätigten nun, daß hier, entgegen der ersten Vermutung, mit alkoholischem Kali eine Aufspaltung in ganz hervorragendem Maße stattgefunden hat und doch ein Phenol entstanden sei, nämlich:

as-o-Oxydiphenyläthylen.



Auf Grund dieser Beobachtung habe ich zur Darstellung dieser Verbindung eine Methode ausgearbeitet, welche ich im Verlauf meiner Arbeit häufig angewandt habe und die überall dort zu empfehlen ist, wo ein Körper von der erwähnten Eigenschaft vorliegt.

Der mit Wasser auf ungefähr 2 Liter verdünnte Autoklaveninhalt wurde zunächst der Filtration durch ein genäßtes Faltenfilter unterworfen, um die nicht gelösten Stoffe zu entfernen. Die klare Flüssigkeit säuerte ich nun mit starker Salzsäure schwach an und ätherte mehrfach aus. Zur Entfernung der organischen Säuren wurde diese ätherische Lösung mit Sodalösung gewaschen, darauf über Chlorcalcium getrocknet und das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Für das o-Oxydiphenyläthylen wurden folgende Siedepunkte beobachtet:

167° bei 13 mm Druck
169—170° „ 14 „ „
180° „ 22 „ „

Die Ausbeute betrug 80—95° der Theorie; aus 15 g Cumaran erhielt ich 12—14,2 g Äthylen.

Analyse.

0,1690 g Substanz gaben 0,5312 g CO_2 und 0,1098 g H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{12}O$	Gefunden:
C = 85,71 %	C = 85,67 %
H = 6,12 %.	H = 6,02 %.

Das o-Oxydiphenyläthylen bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem Geruch und brennendem Geschmack; selbst in einer Kältemischung von Kohlensäure und Äther erstarrt es nicht, sondern bildet nur eine zähe, glasige Masse. In kaltem Wasser

kaum löslich, wird es aber von heißem merklich aufgenommen; mit Wasserdämpfen verflüchtigt, ruft es einen stechenden Geruch hervor.

Das spez. Gew. wurde bei 18° zu 1,1129 gefunden, der Brechungsindex ist bei $18^0 = 1{,}6193$; daraus berechnet sich die Molekularrefraktion nach der n^2-Formel zu 61,81, während $C_{14} H_{12} O \overline{\overline{F}}_7$ 61,12 verlangt[1].

Die wässerige sowie die alkoholische Lösung des Phenols wird durch $Fe Cl_3$ nicht gefärbt. Mit Hydroxylaminchlorhydrat und konz. Natronlauge, am besten auf Zusatz von etwas Äther, entsteht allmählich eine grüne bis blaue Färbung, welche auch bei Carvacrol, Thymol, p-Oxydiphenyläthan etc. beobachtet wurde und wahrscheinlich auf der Bildung eines Indophenols beruht. Ganz charakteristisch ist das Verhalten gegen konz. Schwefelsäure, wodurch es sich deutlich vom isomeren 2-Phenylcumaran und Phenoxystyrol unterscheidet. Die geringsten Spuren geben nämlich mit konz. Schwefelsäure eine prachtvolle, intensive Rotfärbung, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Diese Eigenschaft, welche vielen ungesättigten Verbindungen zukommt, wurde von Baeyer[2] als Halochromie bezeichnet und soll auf einer Salzbildung beruhen. Diese Ansicht ist neuerdings von Vorländer[3] angefochten worden, und die Färbung scheint nach ihm auf Addition der entsprechenden Säure an die Kohlenstoffdoppelbindung

[1] pag. 38.

[2] Ber. 34, 2685 (1901); Ber. 35, 1189 (1902).

[3] Ber. 36, 1470 (1903).

zu beruhen. (Vergl. dagegen Thiele Ber. 36, 2375 (1903). Die Tatsache, daß Diphenyläthylen eine deutliche Gelbfärbung, o-Oxydiphenyläthylen sowie o-Methoxydiphenyläthylen eine intensive Rotfärbung mit konz. Schwefelsäure hervorruft, bestätigt, daß die Färbung durch gewisse Gruppen verstärkt wird.

Ganz besonders auffallend ist das Verhalten des o-Oxydiphenyläthylens gegen Natron oder Kalilauge. Von verdünnter Lauge wird es klar gelöst, kann aber durch Ausschütteln mit Äther, Petroläther, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform dieser Lösung leicht entzogen werden. Versetzt man eine Lösung des Phenols in verdünntem Alkali mit konz. Natronlauge, so tritt starke Trübung auf; es scheidet sich das Natriumsalz des Phenols ölig aus, und letzteres geht beim Ausschütteln aus dieser stark alkalischen Flüssigkeit (30—40 % NaOH) in den Äther hinein. Auf Grund dieser Erscheinungen habe ich mehrere Phenole untersucht und das Resultat in der folgenden Anmerkung dargelegt. Zur näheren Charakterisierung des o-Oxydiphenyläthylens habe ich noch das Urethan sowie den Methyläther dargestellt. Der beste Beweis wurde durch die Synthese aus dem o-Anisylphenylmethylcarbinol geliefert.

Anmerkung. Im allgemeinen pflegen Substanzen mit phenolischem Hydroxyl in verdünnter Kali- (Natron-) lauge löslich zu sein und können dieser Lösung durch Äther nicht entzogen werden. Das abnorme Verhalten des o-Oxydiphenyläthylen gab die Veranlassung, weitere Untersuchungen anzustellen. Bei Durchsicht der

Litteratur fand ich nur das Carvacrol, dessen Ausätherbarkeit aus alkalischer Lösung schon von E. Jahns[1] erkannt wurde. Die von mir angestellten Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt:

1 g Substanz wurde in 100 ccm 2 %iger Kali- oder Natronlauge gelöst und diese Lösung nach Filtration durch ein genäßtes Faltenfilter mehrfach ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde nun über entwässertem Natriumsulfat getrocknet, der Äther dann im gewogenen Schälchen verdunstet und der Rückstand bestimmt. Als aus alkalischer Lösung leicht ausätherbare Phenole erwiesen sich:

Carvacrol, Thymol, o-Oxydiphenyläthylen, Phenyl-p-Kresyläthylen, o- u. p-Oxydiphenyläthan, o- u. p-Oxydibenzyl, 5- Oxyhydrinden; weniger leicht ließen sich Eugenol und Isoeugenol ausäthern. Bei weiterer Untersuchung würde sich diese Zahl gewiß noch sehr vergrößern, doch mögen die angeführten Verbindungen genügen. Das Verhalten gegen 40% Natronlauge wurde auch noch beim Carvacrol und Thymol studiert. Das Carvacrol geht als Natriumsalz in den Äther, das Thymol dagegen nur sehr wenig als solches, sondern fast vollständig als freies Phenol.

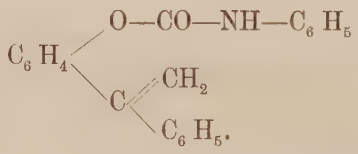
Diese eigenartigen Erscheinungen mögen durch folgende Betrachtung erklärt werden:

Die Phenole entsprechen den tertiären Alkoholen. Ihr von diesen abweichender Charakter wird durch die negative Natur der Phenylgruppe bedingt. Wie nun

[1] J. 1879, 942.

diese durch den Eintritt negativer Gruppen verstärkt wird (z. B. Pikrinsäure), so kann sie umgekehrt auch abgeschwächt werden, so daß die betreffenden Verbindungen in verdünnter alkalischer Lösung leicht hydrolytisch gespalten werden und sowie die angeführten Körper ausätherbar sind. Hierauf beruht auch wohl die Beobachtung von Klages[1], daß im Gegensatz zu anderen Phenolen das Carvacrol sowie das isomere Thymol aus alkalischer Lösung durch Wasserdampf abdestilliert werden können. An dieser Stelle möchte ich auch noch darauf hinweisen, daß bereits Jahns[2] durch Ausäthern aus alkalischer Lösung das Carvacrol vom Phenol trennte und diese Methode dort zu empfehlen ist, wo ein derartiges Phenolgemenge vorliegt. Erwähnen möchte ich auch noch, daß der negative Charakter eines Phenols ganz aufgehoben werden kann, so daß es wie das Diisopropylkresol[3] u. a. in verdünnter Kalilauge unlöslich ist.

Urethan des o-Oxydiphenyläthylens.



Äquimolekulare Mengen Phenol und Phenylisocyanat wurden im zugeschmolzenen Röhrchen 5 Stunden im

[1] Ber. 32, 1517 (1899).

[2] Ber. 15, 817 (1882).

[3] Mazzara, Gazz. chim. ital. 12, 505.

Wasserbade erhitzt. Der glasige, zähe Inhalt erstarrte beim Reiben bald zu einer weißen, spröden Masse, welche aus Ligroin oder niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert, konstant bei 105° schmolz.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1742 g Substanz gaben 7 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 746 mm Druck.

Für $C_{21}H_{17}O_2N$ berechnet 4,44 % N
gefunden 4,62 % N.

Das Urethan ist in organischen Lösungsmitteln bis auf Ligroin und niedrig siedendem Petroläther leicht löslich; aus letzteren krystallisiert es beim langsamen Erkalten in schönen, dünnen, glänzenden, oft 3 cm langen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 105°.

Beim Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich kurze, glänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt aber schon bei 86° lag. Diese Schmelzpunktsdifferenz, welche bei Urethanen bisher noch nicht beobachtet ist, versuchte ich anfangs darauf zurückzuführen, daß vorliegendes Urethan aus verdünntem Alkohol vielleicht mit Wasser oder Alkohol krystallisiere, doch gab die Analyse auf das reine Urethan stimmende Zahlen, auch mehrstündiges Erhitzen auf 95° änderte den Schmelzpunkt nicht.

Analyse.

0,1100 g Substanz gaben 0,3230 g CO_2
und 0,0516 g H_2O.

0,1376 g Substanz lieferten bei 11° und 762 mm Druck 5,2 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{17}O_2N$	
C = 80,00 %	80,08 %
H = 5,40 %	5,75 %
N = 4,44 %.	4,55 %.

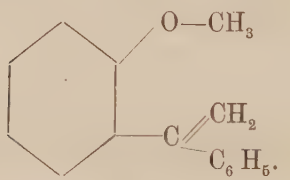
$C_{21}H_{17}O_2N \cdot H_2O$ dagegen verlangt 65,7 % C, 5,7 % H und 4,2 % N;

$C_{21}H_{17}O_2N \cdot C_2H_5OH$ 76,4 % C, 6,4 % H und 3,9 % N.

Es liegt hier also ein Urethan vor, welches, aus verschiedenen Lösungsmitteln krystallisiert, verschiedene Schmelzpunkte zeigt. So oft auch dieselbe Substanz aus Ligroin oder verdünntem Alkohol abgeschieden wurde, immer zeigte sie den entsprechenden Schmelzpunkt. Worauf dieses Verhalten zurückzuführen ist, läßt sich ohne eingehende Untersuchungen nicht sagen.

as-o-Methoxydiphenyläthylen.

(Phenyl-o-Anisyläthylen.)



4,9 g o-Oxydiphenyläthylen wurden mit 2,8 g Kaliumhydroxyd, 7,1 g Jodmethyl und 50 g absolutem Alkohol 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die neutral reagierende Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde wiederholt mit Natronlauge geschüttelt und dann

über Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das restierende Öl im Vakuum destilliert, wobei es bei 166 ° und 14 mm Druck konstant als farbloses Öl überging, welches nach längerem Aufbewahren schön krystallinisch erstarrte und dann bei 35 ° schmolz. Die Ausbeute betrug 85 % der Theorie.

Der Methyläther gibt mit konz. Schwefelsäure die schöne Rotfärbung des freien Phenols. Er ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Da ich ihn erst nach längerer Zeit fest erhielt, so habe ich die Molekularrefraktion bestimmt. Das spez. Gewicht wurde bei $20^0 = 1{,}0705$ gefunden, der Brechungsindex n_D ist bei $20^0 = 1{,}5891$; daraus berechnet sich die Molekularrefraktion nach der n^2-Formel zu 66,11, während $C_{15}H_{14}O\overline{|}_7$ 65,88 verlangt.

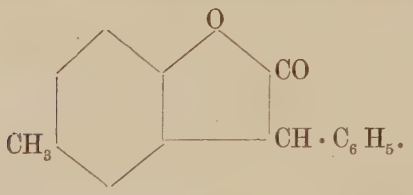
Als ungesättigte Verbindung wird verdünnte Permanganatlösung in kurzer Zeit entfärbt, momentan bei Zusatz von etwas Alkali, während der von Kahlert dargestellte Äthoxyphenyläthylalkohol auch gegen alkalische Permanganatlösung sehr beständig ist. Auch Brom wird in einer Lösung von Schwefelkohlenstoff sofort entfärbt.

Analyse.

0,1435 g Substanz gaben 0,4508 g CO_2
und 0,0864 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{14}O$	
C = 85,71 %	C = 85,68 %
H = 6,67 %.	H = 6,77 %.

Phenyl-p-Kresylessigsäurelakton.



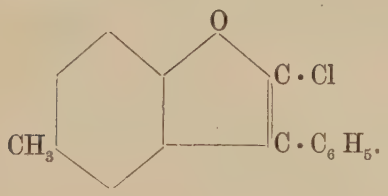
Dieses Lakton wurde dargestellt nach einer Notiz von Bistrzycki und Simonis[1] durch Kondensation von Mandelsäurenitril mit p-Kresol.

25 g hellgelbes Benzaldehydcyanhydrin, 40 g p-Kresol und 150 g 73prozentige Schwefelsäure wurden unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt und dann noch 30—40 Minuten erhitzt. Nun wurde stark abgekühlt, wodurch sich die obere ölige Schicht in eine ziemlich feste Masse verwandelte. Letztere ließ sich nunmehr leicht von der unteren Flüssigkeit trennen. Nach dem Waschen mit Wasser wurde dieselbe mit wenig Alkohol übergossen. Unter häufigem Umschütteln zerfiel die bis dahin plastische Masse in ein braungelb gefärbtes Pulver, welches, abgesogen und mit Alkohol gewaschen, fast reines Lakton darstellte. Aus Alkohol krystallisierte es in schönen glänzenden Blättern, welche den von Bistrzycki und Flatau[2] angegebenen Schmelzpunkt von 106° aufwiesen. Das Lakton läßt sich unzersetzt destillieren und siedet unter 16 mm Druck bei 213°. Die Ausbeute betrug 60—65 % der Theorie.

[1] Ber. 31, 2812 (1898).

[2] Ber. 28, 990 (1895).

1-Chlor- 2-Phenyl- 4-Methylcumaron.



Die Darstellung dieser Verbindung ist dieselbe, wie sie für 1-Chlor-2-Phenylcumaron beschrieben ist. Es wurden 15 g Phenyl-p-Kresylessigsäurelakton mit 10,3 g Phosphoroxychlorid im zugeschmolzenen Rohr langsam auf 130° erhitzt und noch 9 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Der Rohrinhalt wurde nun mit Wasser und Natronlauge versetzt, auf dem Wasserbade digeriert und dann mehrfach ausgeäthert. Die ätherische Lösung, welche grün fluoreszierte, hinterließ nach dem Abdestillieren des Äthers ein Öl, welches beim Abkühlen erstarrte. Im Vakuum destilliert, ging es bei 194° und 16 mm Druck (209° und 23 mm) als farbloses Öl über, welches bereits in der Vorlage schön krystallinisch erstarrte. Die Ausbeute betrug 76,3 % der Theorie.

Das 1-Chlor-2-Phenyl-4-Methylcumaron ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in schönen, langen Nadeln vom Schmelzpunkte 66,5°. Mit konz. Schwefelsäure angeschüttelt, entsteht eine schwache Rotfärbung, welche beim Erwärmen zunächt verschwindet, bei weiterem Erhitzen aber sehr intensiv wieder auftritt.

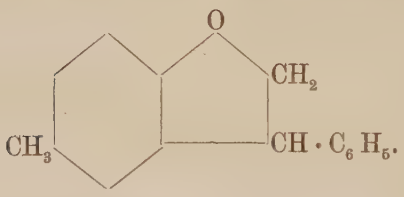
Chlorbestimmung.

0,1346 g Substanz ergaben 0,0800 g AgCl.

Für $C_{15}H_{11}OCl$ berechnet 14,62 % Cl
gefunden 14,69 % Cl.

Wie das 1-Chlor-2-Phenylcumaron, so geht auch diese homologe Verbindung durch Reduktion mit Natrium und Alkohol leicht über in:

2-Phenyl-4-Methylcumaran.



15 g 1-Chlor-2-Phenyl-4Methylcumaron wurden mit 28 g Natrium in der beim 2-Phenylcumaran beschriebenen Weise in Reaktion gebracht. Nachdem alles Natrium verschwunden, zerlegte ich den Kolbeninhalt mit viel Wasser, stumpfte das starke Alkali mit Salzsäure zum größten Teil ab und sammelte das entstandene feste Produkt mit Hilfe eines Büchner'schen Trichters. Nach dem Waschen mit verdünntem Alkohol war es vollkommen chlorfrei und bildete, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne, glänzende, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkt 57°. Die Ausbeute betrug 12,5 g = 96,2 % der Theorie.

Das 2-Phenyl-4Metylcumaran ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln; mit konz. Schwefel-

säure entsteht keine Färbung, wohl aber auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine Rotfärbung. Fügt man zur wässerigen Suspension einen Tropfen Eisenchlorid und unterschichtet dann mit konz. Schwefelsäure, so bildet sich an der Berührungszone eine violett gefärbte Schicht. Dieses Verhalten gegen konz. Schwefelsäure ist charakteristisch für die Cumarane und wurde von Alexander[1] sowie auch von Stoermer und Kahlert[2] beobachtet.

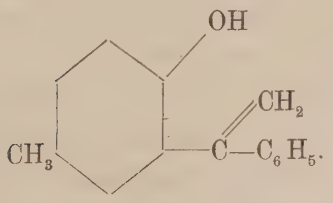
In kaltem Wasser kaum löslich, wird es von heißem doch etwas aufgenommen; mit Wasserdämpfen verflüchtigt, ruft es einen an Champignons erinnernden Geruch hervor. Im Vakuum destilliert, geht es bei 184° und 18 mm Druck (186° und 20 mm) als farbloses Öl über, welches sehr schnell fest wird.

Analyse.

0,1146 g Substanz lieferten 0,3611 g CO_2
und 0,0688 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{14}O$	
C = 85,71 %	85,94 %
H = 6,67 %.	6,72 %.

Phenyl-p-Kresyläthylen.



[1] Ber. 25, 2409 (1892).

[2] Ber. 34, 1811 (1901).

Die Entalkylierung und Umlagerung des 2-Phenyl-4-Methylcumaran in das isomere Äthylenderivat wurde nach der schon ausführlich beschriebenen Methode mit alkoholischem Kali ausgeführt.

10 g Cumaran wurden mit 20 g Ätzkali und 40 g Alkohol während 18 Stunden im Autoklaven auf 200 ° erhitzt. Der mit Wasser auf 1½ Liter verdünnte Autoklaveninhalt wurde nun zunächst der Filtration durch ein genäßtes Falterfilter unterworfen. Dem alkalischen, klaren Filtrat kann man das Phenol durch mehrfaches Ausäthern entziehen, zweckmäßiger wurde aber mit starker Salzsäure angesäuert und nun ausgeäthert. Nach dem Waschen mit Sodalösung und Abdestillieren des Äthers wurde das restierende Öl unter vermindertem Druck destilliert. Bei 172—174 ° und 10 mm; bei 187 ° und 20 mm Druck ging es konstant als farbloses, stark lichtbrechendes Öl über, welches unter keiner Bedingung zum Erstarren zu bringen war.

Das Phenyl-p-Kresyläthylen zeigt alle Eigenschaften des o-Oxydiphenyläthylen. Es besitzt einen brennenden Geschmack und erzeugt, mit Wasserdämpfen verflüchtigt, einen eigenartigen, stechenden Geruch.

Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine intensive rotviolette Färbung, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Das spez. Gewicht wurde zu 1,0852 bei 20 ° gefunden, der Brechungsindex n_D ist 1,6075 bei 20 °, woraus sich die Molekularrefraktion nach der n^2-Formel zu 66,87 ergibt, während $C_{15}H_{14}O$ 65,72

verlangt. Aus alkalischer Lösung läßt es sich durch Äther etc. entziehen. Die Ausbeute betrug 85 % der Theorie.

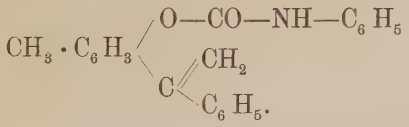
Analyse.

0,1254 g Substanz gaben 0,1254 g CO_2
und 0,0724 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{14}O$	
C = 85,71 %	C = 85,30 %
H = 6,67 %.	H = 6,46 %.

Zur genaueren Charakterisierung wurde noch ein Derivat hergestellt, und zwar das:

Urethan des Phenyl-p-Kresyläthylen.



Erhitzt man äquimolekulare Mengen Phenylisocyanat und Phenol im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 100 °, so erhält man eine glasige Masse, welche, in Eisessig gelöst, beim Verdünnen mit Wasser krystallinisch ausfällt. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin oder verdünntem Alkohol wurden schöne, glänzende Nadeln erhalten, welche den konstanten Schmelzpunkt von 101 ° aufwiesen. Die beim o-Oxydiphenyläthylen gemachte Beobachtung, daß das Urethan, aus verschiedenen Lösungsmitteln abgeschieden, verschiedene Schmelzpunkte aufwies, konnte bei diesem Homologen nicht gemacht werden.

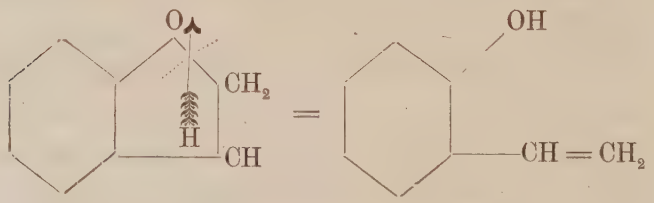
Stickstoffbestimmung.

0,1628 g Substanz gaben 6 ccm feuchten Stickstoff bei 19 ° und 770 mm Druck.

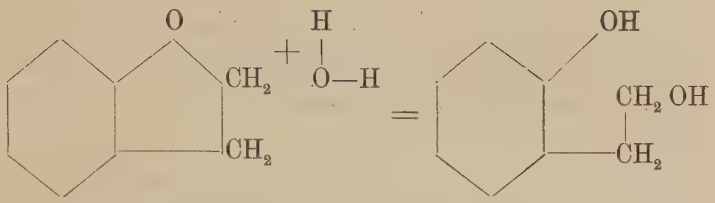
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{19}O_2N$	
N = 4,25 %.	N = 4,29 %.

Die Aufspaltung des Cumarans durch alkoholisches Kali.

Die bisherigen Untersuchungen hatten einen tieferen Einblick in den Verlauf der Umlagerung der Phenylcumarane in die isomeren Äthylene nicht gestattet. Man konnte dieselbe ebenso gut durch Wanderung eines H-Atoms, als auch durch intermediäre Bildung eines Carbinols erklären. Die Tatsache nun, daß es Kahlert[1] gelungen ist, durch Aufspaltung des Cumarons mit alkoholischem Kali den o-Oxyphenyläthylalkohol zu isolieren, gab die Veranlassung, die Versuche auf das Cumaran selbst auszudehnen. Ich hoffte, so entweder zum o-Oxystyrol oder zum o-Oxyphenyläthylalkohol zu gelangen:

I. 

[1] Ber. 34, 1809 (1901).

II. 

Wie leicht ersichtlich, kann durch Wasserabspaltung aus dem Carbinol auch o-Oxystyrol entstehen, ich hoffte aber doch wenigstens etwas o-Oxyphenyläthylalkohol zu gewinnen, um dadurch eine Erklärung über den Verlauf der Aufspaltung zu geben. Die Wasserabspaltung durch alkoholisches Kali ist öfters beobachtet worden; so geht nach Limpricht und Schwanert[1] das α-Oxy-$\alpha\beta$-Diphenyläthan durch Erhitzen mit alkoholischem Kali leicht in Stilben über.

Das nötige Cumaran stellte ich nach den Angaben von Alexander[2] durch Reduktion von Teer-Cumaron mit Hülfe von Natrium und Alkohol dar. Synthetisch ist es zuerst von Kahlert[3] und neuerdings von Goehl erhalten[4]. Das von mir dargestellte siedete bei 188 bis 190° und war vollkommen beständig gegen Permanganatlösung.

7 g Cumaran wurden mit 14 g Ätzkali und 42 g absolutem Alkohol während 24 Stunden im Autoklaven auf 200° erhitzt. Zur Aufarbeitung wurde der Autoklaveninhalt zunächst mit Wasser auf 1 l verdünnt,

[1] Ann. 155, 63 (1870).

[2] Ber. 25, 2409 (1892).

[3] Ber. 34, 1811 (1901).

[4] Inaug.-Diss. Rostock 1903.

wodurch Trübung eintrat, und wiederholt ausgeäthert (Ätherrückstand A). Nunmehr wurde mit konz. Salzsäure angesäuert und abermals mit Äther erschöpft. Dieser ätherischen Lösung konnte durch Ausschütteln mit Sodalösung eine Säure entzogen werden, welche an ihren Reaktionen als o-Oxyphenylessigsäure erkannt wurde, doch war die Menge derselben nur sehr gering.

Nach dem Verdunsten des Äthers hinterblieb ein zähes Öl, welches unter vermindertem Druck und zwar bei 12 mm destilliert wurde. Es ging zunächst bei 80—90° etwas o-Äthylphenol über; dann stieg die Temperatur schnell, und es ging zwischen 180—240° ein zähes, kaum bewegliches, klares, gelbes Öl über, welches alle Eigenschaften des polymeren o-Oxystyrols zeigte. Letzteres wurde auch von Kahlert[1] erhalten und zeigte, mit dessen Präparat verglichen, vollkommene Übereinstimmung. Kunz-Krause[2], welcher das o-Oxystyrol aus der o-Cumarsäure darstellte, beschreibt es als ein gelbbraunes, bald in eine glasartige Masse übergehendes Öl. Das aus Cumaran erhaltene o-Oxystyrol löst sich leicht in verdünnter Natronlauge, woraus es durch Säuren unverändert wieder ausgeschieden wird. Die wässerige Anschüttelung gibt mit $FeCl_3$ die Phenolreaktion, auch besitzt es einen starken phenolartigen Geruch. Bereits Kahlert hatte versucht, feste Derivate herzustellen, aber ohne Erfolg. Bei der Destillation fand er bei 3 mm Druck einen Siedepunkt von 180—195°. Die Analysen ergaben folgendes:

[1] Ber. 35, 1632 (1902).

[2] C. 1899, I, 278.

0,1996 g Substanz lieferten:
0,5688 g CO_2 = 77,72 % C
0,1282 g H_2O = 7,18 % H;

0,1372 g Substanz lieferten
0,3970 g CO_2 = 78,92 % C
0,0908 g H_2O = 7,40 % H.

Das o-Oxystyrol verlangt 80 % C und 6,7 % H, Zahlen, welche mit den gewonnenen einigermaßen übereinstimmen.

Ätherrückstand A.

bildet ein farbloses Öl von eigenartigem Geruch, welches bei 167—175° siedete und sich wie eine ungesättigte Verbindung verhält. Bromwasser und Permanganatlösung werden sofort entfärbt. Der Analyse nach ist es ein Kohlenwasserstoff, welcher wahrscheinlich aus einer Verunreinigung des Cumarans stammt und auch von Kahlert[1] beschrieben ist. Derselbe muß hier aber erst durch die Einwirkung des alkoholischen Kalis entstanden sein, da das Cumaran Permanganatlösung nicht entfärbte.

Wahrscheinlich rührt von dieser Substanz der eigenartige Geruch her, welcher immer von Grälert und Kahlert bei der Aufspaltung des Cumarons beobachtet worden ist.

Analysen.

I. 0,1667 g Substanz lieferten 0,5310 g CO_2
und 0,1340 g H_2O.

[1] Inaug.-Diss. Rostock 1902.

II. 0,2514 g Substanz lieferten 0,8316 g CO_2
und 0,2118 g H_2O;

daraus berechnet	I.	II.
C =	86,87 %	90,21 %
H =	8,99 %	9,42 %.

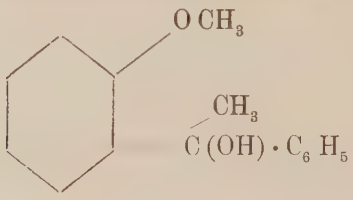
Diese Zahlen würden auf einen Kohlenwasserstoff stimmen und zwar annähernd auf $C_{10}H_{12}$.

Zur weiteren Untersuchung war nicht genügend Material vorhanden.

Da bei diesem Versuch auch nicht die geringste Menge o-Oxyphenyläthylalkohol gewonnen wurde, so könnte man annehmen, daß unter den im Autoklaven herrschenden Verhältnissen die Cumarane direkt in die isomeren Äthylene übergehen. Ich will aber eine intermediäre Bildung eines Carbinols damit nicht in Abrede stellen, da dieses sehr leicht unter Wasserabspaltung in die entsprechenden Äthylene übergehen kann; die Bildung der entsprechenden Oxysäuren spricht sogar sehr dafür. Auch die Versuche, durch Erhitzen ohne die Gegenwart von Ätzkali eine Umwandlung zu erzielen, die sämtlich erfolglos verliefen, bewiesen, daß gerade das alkoholische Kali die Aufspaltung bewirken muß.

Vielleicht würde bei Anwendung von weniger Alkali der Alkohol erhältlich sein.

o-Methoxydiphenylmethylcarbinol.



Dieser tertiäre Alkohol wurde nach der ausgezeichneten Methode von Grignard[1] dargestellt, nach welcher die gemischten Organomagnesiumverbindungen mit Aldehyden, Ketonen, Säureestern, Säurechloriden und Anhydriden unter Bildung von Carbinolen reagieren.

Das zur Darstellung dieses Körpers notwendige o-Jodanisol wurde aus o-Anisidin vermittels der Sandmeyer'schen Reaktion gewonnen, worüber eine genaue Vorschrift von Jannasch und Hinterskirch[2] vorliegt. Das o-Jodanisol ist auch von Reverdin[3] sowie von Hirtz[4] beschrieben worden. Ich erhielt es nach obiger Methode in fast theoretischer Ausbeute als hellbernsteingelbes Öl vom Siedepunkte 238—239 (uncorr.); 247—248° (corr.) bei 764 mm Druck, welcher übereinstimmt mit dem von Hinterskirch angegebenen von 237—238°; Reverdin fand 239—240° bei 730 mm. Das spez. Gew. ist nach Kölitz[5] = 1,445.

Zur Darstellung des Carbinols wurde nun folgendermaßen verfahren:

In einem mit Rückflußkühler und Tropftrichter versehenen Kolben wurden 5 g Magnesiumspäne[6] (2 At.) mit 250 ccm trocknem Äther übergossen und 48 g o-Jodanisol (2 Mol.) in folgender Weise hinzugefügt. Man läßt zunächst etwa den zehnten Teil der Substanz

[1] C. 1901, I, 1357; vgl. Einleitung.

[2] Ber. 31, 1710 (1898).

[3] Ber. 29, 997 (1896).

[4] Ber. 29, 1409 (1896).

[5] Ber. 31, 1745 (1898).

[6] Als sehr wirksam erwiesen sich die von der Aluminium- und Magnesium-Fabrik Hemelingen bezogenen.

zufließen, setzt etwas Jod hinzu und erhält den Äther im Sieden. Gar bald tritt Reaktion ein, und nachdem die Farbe des Jods verschwunden, läßt man das übrige Jodanisol langsam hinzufließen. Schließlich wurde noch solange erhitzt, bis alles Magnesium verschwunden war. Zu dieser Lösung wurden nun 24 g Acetophenon (2 Mol.) tropfenweise hinzugegeben. Jeder Tropfen bewirkte starke Erwärmung unter Abscheidung einer festen, weißen Substanz, welche sich anfangs rasch wieder in Äther löste. Nachdem alles Keton eingetragen, wurde noch ungefähr 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Die Zersetzung des Kolbeninhaltes erfolgte durch allmählichen Zusatz von kaltem Wasser und verdünnter Schwefelsäure. Die abgehobene ätherische Schicht wurde nach dem Waschen mit etwas schwefliger Säure und Sodalösung getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrte und zwecks Reindarstellung unter vermindertem Druck destilliert wurde, wobei anfangs gut gekühlt werden muß. Zunächst ging zwischen 50—80° bei 8 mm Druck noch etwas unverändertes Acetophenon sowie etwas gebildetes Anisol über, dann stieg die Temperatur schnell, und es ging nun zwischen 160—180° der gewünschte Alkohol über. Dieser Teil erstarrte bald und siedete bei nochmaliger Destillation konstant bei 173° und 8 mm, bei 177° und 10 mm Druck. Die Ausbeute betrug 76—80 % der Theorie.

Das so erhaltene o-Anisylphenylmethylcarbinol krystallisiert aus verdünntem Alkohol in farblosen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 75,5°. Es ist

in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und läßt sich auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine intensive Rotfärbung, welche auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Die Lösung in Eisessig ist nicht gefärbt; unterschichtet man aber mit konz. Schwefelsäure, so färbt sich letztere intensiv rot, während in der Eisessiglösung eine blaue Färbung auftritt. Das Carbinol spaltet, mit verdünnter Schwefelsäure digeriert, sehr leicht ein Molekül Wasser ab und geht in eine Äthylenverbindung über. Grignard gibt bereits für eine Reihe der von ihm untersuchten Alkohole an, daß sie bei dem Versuch, sie zu esterifizieren, H_2O abspalten. Auch bei dem vorliegenden Carbinol ließen sich keine Ester erhalten. Die Neigung, Wasser abzuspalten, ist hier sogar so stark, daß selbst, wenn man versucht, durch Einwirkung von Phenylcyanat das Urethan darzustellen, der Alkohol H_2O verliert und dadurch Diphenylharnstoff gebildet wird, welcher durch den Schmelzpunkt von 235° erkannt wurde.

Neuerdings haben Auwers und Keil[1] ein Carbinol beschrieben, welches auch diese Eigenschaft aufweist und auch mit verdünnter H_2SO_4 H_2O abspaltet.

Analyse.

I. 0,1606 g Substanz lieferten 0,4657 g CO_2 und 0,1018 g H_2O;

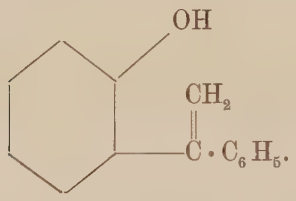
II. 0,1918 g Substanz gaben 0,5558 g CO_2 und 0,1216 g H_2O.

[1] Ber. 36, 1870 (1903).

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{16}O_2$	I.	II.
C = 78,94 %	C = 79,08 %	79,03 %
H = 7,02 %.	H = 7,09 %.	7,09 %.

So leicht wie mit sauren Reagentien geht die Wasserabspaltung mit alkalischen nicht. Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali unter gewöhnlichem Druck blieb der Alkohol unverändert; im Autoklaven aber geht unter Wasserabspaltung zugleich eine Entalkylierung vor sich, und man erhält:

as-o-Oxydiphenyläthylen.



15 g Carbinol wurden mit 30 g Ätzkali und 60 g Alkohol während 18 Stunden im Autoklaven auf 200° erhitzt. Die Aufarbeitung geschah in der bereits bei der Aufspaltung des 2-Phenylcumarans beschriebenen Weise. Der mit Wasser verdünnte Autoklaveninhalt wurde zunächst durch ein genäßtes Filter filtriert, dann angesäuert und ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers unterwarf ich das restierende Öl der Destillation unter vermindertem Druck, wobei es als farbloses, stark lichtbrechendes Öl überging. Es wurden folgende Siedepunkte bestimmt:

156—157° und 7 mm Druck
158—159° „ 8 „ „
167° „ 13 „ „

Dieses so synthetisch erhaltene o-Oxydiphenyläthylen ist vollkommen identisch mit dem aus 2-Phenylcumaran erhaltenen, weshalb ich hier darauf hinweise. Die Ausbeute betrug 88—95 % der Theorie.

Analyse.

0,1690 g Substanz gaben 0,5048 g CO_2 und 0,1004 g H_2O

Berechnet für: $C_{14}H_{12}O$	Gefunden:
C = 85,71 %	C = 85,97 %
H = 6,12 %.	H = 6,06 %.

Da ich zu weiteren Versuchen größere Mengen des Äthylens bedurfte, und um zugleich auch die Entalkylierung mit alkoholischem Kali in größerem Maßstabe zu erproben, schloß ich 70 g Carbinol mit 140 g KOH und 420 ccm Alkohol in einem Autoklaven von 1 Liter Inhalt ein und erhitzte 48 Stunden auf 210—220°. Der Autoklaveninhalt wurde zunächst mit wenig Wasser versetzt und dann der Alkohol zum größten Teil abdestilliert. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie oben angegeben. Die Ausbeute an o-Oxydiphenyläthylen war fast theoretisch.

Zur genaueren Charakterisierung habe ich noch das Urethan dargestellt und gefunden, daß es in jeder Beziehung mit dem bereits beschriebenen übereinstimmt.

Schmelzpunkt aus Ligroin = 105°
Schmelzpunkt aus Alkohol = 86°.

Stickstoffbestimmung.

0,0720 g Substanz gaben 3 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 761 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{17}O_2N$	
N = 4,44 %.	N = 4,79 %.

Acetyl-o-Oxydiphenyläthylen.

$$CH_3COO \cdot C_6H_4 \cdot C\begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}.$$

Diese Verbindung wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat gewonnen [1].

20 g Oxydiphenyläthylen wurden mit 40 g entwässertem Natriumacetat und 100 g Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und mit Sodalösung neutralisiert. Die Acetylverbindung, welche sich ölig abscheidet, unterwarf ich der Destillation im luftverdünnten Raum, wobei sie konstant bei 172—173° und 8 mm Druck als farbloses Öl überging. Bei 10 mm Druck wurde der Siedepunkt bei 177° gefunden. Die Verbindung erstarrte in der Kälte nicht, sondern wurde nur zähflüssig. Die Ausbeute betrug 90,6 % der Theorie.

Auch aus dem durch Umlagerung des 2-Phenylcumaran erhaltenen o-Oxydiphenyläthylen habe ich die

[1] Liebermann, Ber. 11, 1619 (1878).

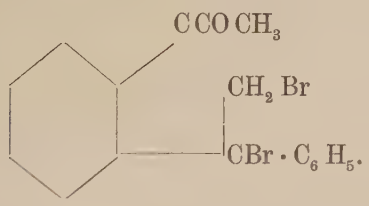
Acetylverbindung dargestellt, dieselbe war vollkommen identisch mit der beschriebenen. Der Siedepunkt wurde zu 173° bei 8 mm Druck gefunden.

Analyse.

0,2112 g Substanz ergaben 0,6243 g CO_2
und 0,1145 g H_2O.

Berechnet für: $C_{16}H_{14}O_2$	Gefunden:
C = 80,67 %	C = 80,62 %
H = 5,88 %.	H = 6,06 %.

Acetyl-o-Oxydiphenyläthylendibromid.



Während aus dem freien o-Oxydiphenyläthylen kein krystallisiertes Bromadditionsprodukt zu erhalten war, nimmt die Acetylverbindung in Schwefelkohlenstofflösung sehr leicht 2 Atome Brom auf. Die Darstellung des Dibromids geschah in folgender Weise:

Zu einer gut gekühlten Lösung von 10 g der Acetylverbindung in 30 g Schwefelkohlenstoff läßt man allmählich die berechnete Menge Brom = 6,7 g, gelöst in 30 g Schwefelkohlenstoff, hinzutropfen. Die Absorption des Broms erfolgt zuerst momentan und wird erst gegen das Ende langsamer. Nachdem alles Brom ein-

getragen, ließ ich die Lösung noch ungefähr 1 Stunde unter guter Kühlung stehen, wobei oft ein Teil des Dibromids schon krystallinisch ausfiel. Nun wurde der Schwefelkohlenstoff bei möglichst niedriger Temperatur verdunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse wurde mit etwas kaltem absoluten Alkohol durchfeuchtet und auf der Nutsche abgesogen. Man erhält so das Dibromid als weißes Pulver, welches sehr unbeständig ist und daher möglichst schnell weiter verarbeitet werden muß.

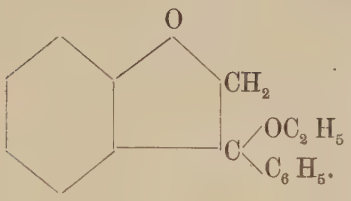
Das Acetyl-o-Oxydiphenyläthylendibromid ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln; nur in kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich; aber, heiß gelöst, fällt es beim Abkühlen nicht wieder aus. Das Rohprodukt, dessen Ausbeute 15,2 g = 91 % der Theorie betrug, zeigte den Schmelzpunkt von 79—80°. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus niedrigsiedendem Petroläther erhielt ich glänzende, prismatische Nadeln vom Schmelzpunkte 83°, welche bei der Analyse einigermaßen stimmende Zahlen gaben. Selbst dieses reine Präparat ist sehr unbeständig; sogar im gut verschlossenen Gläschen trat sehr bald Zersetzung unter HBr Entwicklung ein.

Brombestimmung.

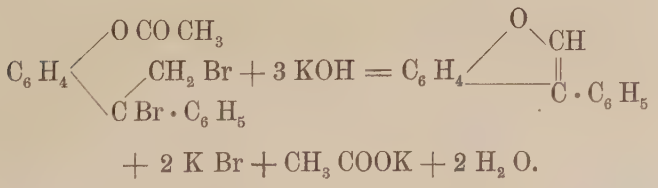
0,1503 g Substanz gaben 0,1444 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{14}O_2Br_2$	
Br = 40,20 %.	Br = 40,88 %.

2-Äthoxy-2-Phenylcumaran.



Die von v. Kostanecki und Tambor[1] ausgeführte Synthese des Benzoylcumarons aus dem Acetyl-2-Oxybenzalacetophenon, sowie die Darstellung der verschiedenen Flavone aus den Dibromiden der entsprechenden 2-Oxyketone von Kostanecki und seinen Schülern[2] ließen erwarten, daß man analog, ausgehend von der vorliegenden Verbindung, zu einer Synthese des 2-Phenylcumarons gelangen würde, die, wie in der Einleitung näher beschrieben, bereits Gegenstand mehrerer Arbeiten gewesen ist, aber bisher noch nicht erreicht wurde. Die Umsetzung müßte folgendermaßen verlaufen:



$$+ 2\,K\,Br + CH_3\,COOK + 2\,H_2\,O.$$

Mir ist es nun in der Tat nicht nur gelungen, das Cumaron zu erhalten, sondern ich konnte auch noch

[1] Ber. 29, 237 (1896).

[2] Ber. 31, 1757 (1898).

ein Zwischenprodukt isolieren, welches bisher bei analogen Versuchen nicht beobachtet wurde, nämlich das

2-Äthoxy-2-Phenylcumaran,

welches ich folgendermaßen gewann:

Je 2 g des Dibromids wurden im Reagenzglase in 10 ccm absolutem Alkohol heiß gelöst und nach dem Erkalten mit einer Lösung von 0,7 g Natrium in 10 ccm absoluten Alkohols versetzt. (Statt des Natriumäthylats kann man auch alkoholisches Kali anwenden.) Unter Abscheidung von Bromnatrium tritt Reaktion ein; man erhitzt nun schnell zum Sieden und verdünnt dann sofort mit Wasser, wobei starke Trübung eintritt. Beim Abkühlen schieden sich schöne Krystalle aus, welche, abfiltriert und mit verdünntem Alkohol gewaschen, oft vollkommen bromfrei waren, und die ich anfangs für das gesuchte Cumaron hielt. Die Analysen, sowie die Eigenschaften dieser Verbindung bewiesen aber, daß hier ein um C_2H_5OH reicheres Produkt vorliegt. Die Ausbeute betrug im günstigsten Fall 0,9 g = 75 %.

Das 2-Äthoxy-2-Phenylcumaran krystallisiert aus heißem Alkohol in weißen, glänzenden, nadelförmigen Blättchen vom Schmelzpunkte 88—89°. Mit konz. Schwefelsäure gibt es eine leuchtend orangegelbe Färbung. Gegen alkalische Reagentien ist es ziemlich beständig, während es von verdünnter Schwefelsäure, sowie durch Erhitzen leicht in Alkohol und Cumaron zerlegt wird.

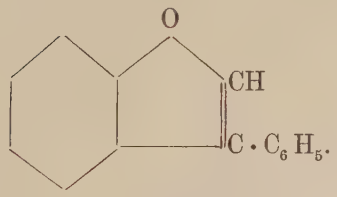
Analysen.

I. 0,1260 g Substanz lieferten 0,3730 g CO_2
und 0,0750 g H_2O;

II. 0,1812 g Substanz lieferten 0,5308 g CO_2
und 0,1052 g H_2O;
III. 0,1571 g Substanz gaben 0,4624 g CO_2
und 0,0898 g H_2O.

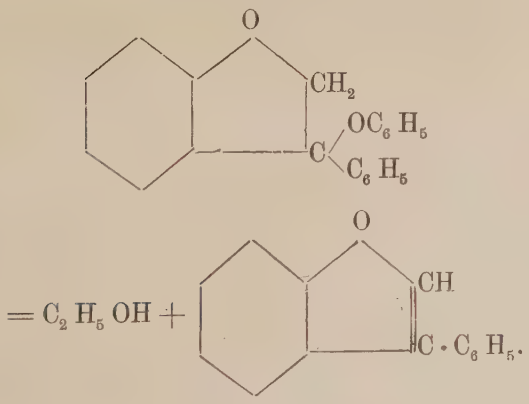
Berechnet für:	Gefunden:		
$C_{16}H_{16}O_2$	I.	II.	III.
C = 80,00 %	80,14 %	79,90 %	80,27 %
H = 6,70 %.	6,65 %.	6,49 %.	6,34 %.

2-Phenylcumaron.



Die Darstellung dieser Verbindung aus dem Dibromid erfolgte nach folgenden Methoden:

a) durch Destillation des 2-Athoxy-2-Phenylcumarans



1,8 g vollkommen bromfreies Cumaran wurden im Fraktionskolben zunächst unter gewöhnlichem Druck erhitzt, wobei es zu einer farblosen Flüssigkeit schmilzt, welche aber bei weiterem Erhitzen bald eine Zersetzung erleidet. Es trat lebhafte Reaktion ein, die ohne weiteres Erwärmen fortschreitet, und es geht eine farblose Flüssigkeit über, welche an ihrer Brennbarkeit und an der Jodoformreaktion als Äthylalkohol erkannt wurde. Unter guter Kühlung konnten 0,25 g aufgefangen werden; theoretisch entstehen 0,34 g. Das im Kolben verbliebene farblose Öl, welches beim Abkühlen nicht erstarrte, wurde nun unter vermindertem Druck destilliert, wobei es bei 162—163° und 8,5 mm Druck überging. Die Ausbeute betrug 1,4 g, theoretisch 1,45 g, war also quantitativ. Das so gewonnene 2-Phenylcumaron bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von schwachem, süßlichen Geruch. Das spez. Gewicht wurde bei 19° zu 1,1449, der Brechungsindex bei 20° zu 1,6313 gefunden; n_D für Wasser betrug 1,3330. Aus diesen Zahlen ergibt sich nach der n^2-Formel die Molekularrefraktion $\mathfrak{M} = 60{,}39$, während $C_{14}H_{10}O\overline{\overline{|}}_7$ 59,18 verlangt. Durch Abkühlung mit einer Kältemischung von Kochsalz und Eis erstarrt es zu einer weißen, krystallinischen Masse, welche aber schon bei Zimmertemperatur schnell wieder schmilzt. Auch bei längerem Aufbewahren blieb es vollkommen unverändert. Ganz unerwartet erstarrte es, als ich nach der Bestimmung des spez. Gewichtes das dazu benutzte Pyknometer entleeren wollte, zu einer schön krystallisierten, farblosen Masse, welche den konstanten

Schmelzpunkt von 42° zeigte. Aus dieser Beobachtung ergibt sich, daß das 2-Phenylcumaron dimorph ist, was auch durch weitere Untersuchung bestätigt wurde. Wie auch die später aufgefundenen Synthesen bewiesen, entsteht zunächst immer die flüssige Form, die man dann durch Reiben oder Impfen in die bei 42° schmelzende überführen kann. Während das Benzophenon, welches ja auch in zwei, nach Angaben von Schaum vielleicht sogar in drei allotropen Modifikationen bekannt ist, durch Destillation[1] oder durch gelinde Oxydation[2] leicht von der hochschmelzenden Modifikation (Smp. 48°) in die flüssige (Smp. 27°) übergeführt werden kann, gelingt dies hier schon durch Erhitzen über den Schmelzpunkt. Man erhält so wieder die flüssige, leicht bewegliche Form, welche, sich selbst überlassen, flüssig bleibt und, mit einer Kältemischung abgekühlt, zu einer weißen Masse erstarrt, die aber sehr leicht wieder schmilzt. Der Schmelzpunkt dieser niedrig schmelzenden Modifikation wurde bei 12—13° gefunden. Reibt man aber diese flüssige Modifikation einige Zeit mit einem Glasstabe, oder berührt man sie mit einer Spur der hochschmelzenden Modifikation, so wird sie in die letztere umgewandelt. Dies läßt sich beliebig oft wiederholen, und daher eignet sich diese Substanz besonders schön zur Demonstration allotroper Modifikationen. Selbst wenn man versucht, die bei 42° schmelzende Form aus irgend einem Lösungsmittel umzukrystallisieren, erhält man immer nur die flüssige wieder. Sehr

[1] Meyer, Ber. 22, 550 (1889).

[2] de Coninck, C. 1900, I, 340.

schöne rhombische Krystalle erhält man, wenn man die Substanz in Äther löst und dann, wenn derselbe fast verdunstet ist, den Rückstand mit einer Spur der hochschmelzenden Modifikation impft. Die Krystalle zeigten auch dann den konstanten Schmelzpunkt von 42°.

Das 2-Phenylcumaron wird von konz. Schwefelsäure mit prächtiger, orangegelber Farbe gelöst, welche beim Eingießen in Wasser verschwindet, wogegen eine milchige Trübung auftritt. Die gefärbte Säure wird beim Erwärmen vollkommen farblos, besitzt dann aber eine schöne, blaue Fluoreszenz und gibt mit Wasser keine Trübung mehr. Erhitzt man aber stärker, so tritt eine rosa bis oft grüne Färbung wieder auf, welche aber nicht charakteristisch ist. Das Cumaron läßt sich auch unter gewöhnlichem Druck unzersetzt destillieren. Es siedete konstant bei 316—317° und 760 mm Druck. (F. i. D.)

Analyse.

0,1989 g Substanz gaben 0,6322 g CO_2
und 0,0950 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{10}O$	
C = 86,60 %	C = 86,66 %
H = 5,15 %.	H = 5,34 %.

b) Behandlung des Dibromids mit alkoholischem Kali.

Man kann auch, ohne erst die Äthoxy-Verbindung zu isolieren, direkt zum Cumaron gelangen.

Löst man das Acetyl-o-Oxydiphenyläthylendibromid in Alkohol und gibt zu der noch warmen Lösung

konzentrierte Kalilauge, so färbt sich die Flüssigkeit, und es tritt, wenn man eine Probe mit Wasser zersetzt, starke Trübung auf.

Diese stark alkalische Flüssigkeit habe ich nun zunächst noch auf dem Wasserbade einige Zeit digeriert und dann der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei neben dem flüssigen Cumaron auch noch die feste Äthoxy-Verbindung überging. Das Destillat wurde nun mehrfach ausgeäthert und der Rückstand dann im Vakuum destilliert, wobei derselbe bei 164° als fast farbloses Öl überging; der Druck betrug 9—9,5 mm.

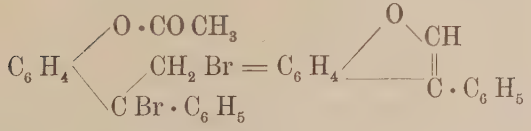
Das so gewonnene 2-Phenylcumaron enthielt noch Spuren von Brom, zeigte aber alle erwähnten Eigenschaften. Beim Impfen ging es leicht in die bei 42° schmelzende Form über. Die Ausbeute betrug 60—70 % der Theorie.

Analyse.

0,2210 g Substanz gaben 0,6996 g CO_2
und 0,1056 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{10}O$	
C = 86,60 %	C = 86,34 %
H = 5,15 %.	H = 5,34 %.

c) Destillation des Dibromids.

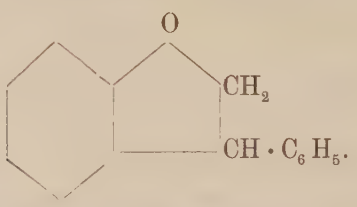


$$C_6H_4\begin{cases}O\cdot CO\,CH_3\\CH_2\,Br\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O\\CH\\\|\\C\cdot C_6H_5\end{cases} + HBr + CH_3CO\,Br.$$

Infolge seiner Unbeständigkeit läßt sich das Acetyl-o-Oxydiphenyläthylendibromid nicht unzersetzt destillieren. Erwärmt man 10 g der Verbindung in einem Fraktionskolben, so schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei weiterem Erhitzen eine Zersetzung erleidet. Es entweichen große Mengen von Bromwasserstoff und Acetylbromid. Nachdem diese Entwicklung aufgehört, wurde das restierende Öl im Vakuum destilliert, wobei es bei 164—166 ° und 8 mm Druck überging. Die Ausbeute betrug 3,4 g; es entspricht dieses 68 % der Theorie.

Dieses so erhaltene Öl ist in Natronlauge nicht löslich und gibt alle Reaktionen des 2-Phenylcumarons. Es ist aber nicht ganz rein, denn es gibt eine deutliche Bromreaktion und erstarrt beim Impfen nicht vollkommen. Erst durch darauf folgendes Abpressen auf Ton konnte es frei von Brom erhalten werden. Aus Äther krystallisiert es dann nach obigem Verfahren in schönen, farblosen rhombischen Tafeln, welche konstant bei 42 ° schmelzen und reines 2-Phenylcumaron darstellen.

2-Phenylcumaran.



Zur genaueren Charakterisierung habe ich das 2-Phenylcumaron der Reduktion mit Natrium und

Alkohol unterworfen, um so zu dem bereits beschriebenen 2-Phenylcumaran zu gelangen.

Während das 1-Phenylcumaron bei obiger Reduktion fast vollkommen zum o-Oxydibenzyl[1] aufgespalten wird, findet hier, wo die Phenylgruppe in 2-Stellung sich befindet, gar keine Aufspaltung statt, es entsteht, wie folgender Versuch zeigt, nur die hydrierte Verbindung.

1,4 g Cumaron wurden in der schon wiederholt beschriebenen Weise mit Natrium und absolutem Alkohol behandelt. Nachdem alles Natrium verschwunden, wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestilliert. Die im Kolben verbliebene alkalische Flüssigkeit wurde nun ausgeäthert. Der Ätherrückstand, ein schwach gelbes Öl, erstarrte, abgekühlt, schon krystallinisch und zeigte, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt des Cumarans von 38—39°. Die Krystalle bilden schöne, derbe, spießige Nadeln. Die Ausbeute betrug 1,3 g, war also fast quantitativ.

Bevor ich weiter in der Beschreibung der Derivate des o-Oxydiphenyläthylens fortfahre, will ich des Zusammenhanges wegen zunächst die anderen von mir aufgefundenen Synthesen des 2-Phenylcumarons anführen.

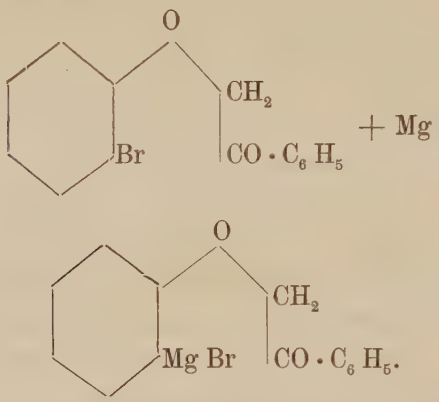
Versuche zur Darstellung der 2-Phenylcumarone mittels magnesiumorganischer Verbindungen.

Angeregt durch die von Zelinksky und Moser ausgeführte Totalsynthese des Methylcyclopentans[2],

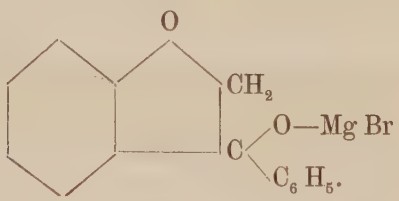
[1] vide pag. 91.

[2] Ber. 35, 2684 (1902).

hoffte ich, in Anbetracht der großen Reaktionsfähigkeit der magnesiumorganischen Verbindungen, auf analogem Wege eine Synthese der 2-Phenylcumarone herbeizuführen, welche in folgenden Gleichungen ihren Ausdruck finden möge:



Diese metallorganische Verbindung müßte, da sie ja auch eine Ketongruppe enthält, eine Umlagerung in dem Sinne der Ringbildung erleiden, also übergehen in:



Dieses theoretisch zu erwartende Produkt müßte bei der Behandlung mit mäßig konz. Schwefelsäure leicht 2-Phenylcumaron liefern.

Verschiedene Versuche, welche ich in dieser Hinsicht anstellte, verliefen aber resultatlos, und ich habe,

da andere interessante Beobachtungen mich vollkommen in Anspruch nahmen, dieselben nicht weiter fortgesetzt[1].

Die nötigen bromierten Phenoxyacetophenone gewann ich in guter Ausbeute durch Einwirkung von Bromacetophenon auf die entsprechenden o-Bromphenole nach einer von Kunckell[2] angegebenen Vorschrift und ich führe dieselben der Vollständigkeit halber an:

o-Bromphenoxyacetophenon

wurde in der angegebenen Weise durch Umkrystallisieren aus Alkohol in sehr schönen, langen, farblosen, silberglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 114° erhalten.

o-Brom-p-Kresoxyacetophenon.

Durch Umkrystallisieren aus Alkohol wurde dieser Äther in schönen, langen, glänzenden Nadeln erhalten, die bei 51° schmelzen und bei 250—251° und 18 mm Druck unzersetzt destillieren.

Da diese Verbindungen kein weiteres Interesse boten, so habe ich dieselben nicht analysiert und auch keine Derivate derselben dargestellt.

Synthese der Phenylcumarone durch Einwirkung von Phosphortribromid auf das Lakton der o-Oxydiphenylessigsäure.

Bei der Durchsicht des vorliegenden Teils meiner Arbeit wurde meine Aufmerksamkeit wieder auf das

[1] Vielleicht würde man durch Anwendung der entsprechenden Jodverbindungen zum Ziele gelangen; vgl. Ber. 36. 3005 (1903).

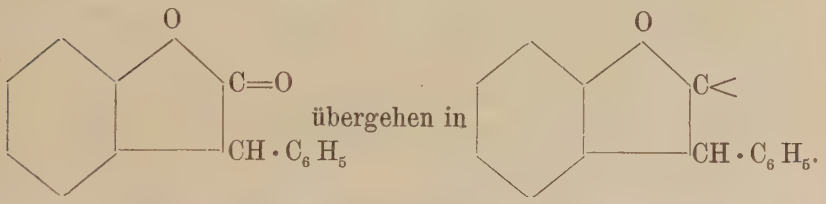
[2] Ber. 30, 577 (1897).

ölige Produkt gelenkt, welches ich gelegentlich der Einwirkung von $POBr_3$ auf das Lakton der o-Oxydiphenylessigsäure, allerdings nur ein einziges Mal, erhalten hatte. Der geringe Br-Gehalt sowie die Siedelinie erweckten bei mir die Vermutung, daß das damals erhaltene Öl identisch mit dem kürzlich gewonnenen 2-Phenylcumaron sein könnte. Als ich hieraufhin jenes Öl mit der hochschmelzenden Form des 2-Phenylcumarons impfte, erstarrte es in der Tat fast vollkommen zu schönen, farblosen Krystallen, die nach dem Abpressen auf Ton den Schmelzpunkt von 42° aufwiesen und auch an den Reaktionen unzweifelhaft als 2-Phenylcumaron erkannt wurden. Durch Umkrystallisieren wurden dieselben auch vollkommen bromfrei erhalten.

Wenn sich hiermit meine obige Vermutung auch tatsächlich bestätigte, so konnte ich doch für die Entstehung des freien Cumarons keine Erklärung finden, da eine derartige Wirkung des Phosphoroxybromids nicht bekannt, ja auch nicht anzunehmen ist. Da ich nun trotz vieler Versuche diesen Körper nur ein einziges Mal erhalten hatte, so mußte ich wohl mit Recht annehmen, daß hier eine zufällige Verunreinigung des Phosphoroxybromids diese Bildung bewirkt habe. Darauf aufmerksam gemacht, daß diese Reduktion vielleicht durch PBr_3 bewirkt sein könne, bemühte ich mich, die Haltbarkeit dieser Annahme durch Versuche mit reinem Phosphortribromid zu entscheiden.

Diese Versuche haben nun zu ganz wichtigen Resultaten, ja zur Auffindung einer bisher unbekannten

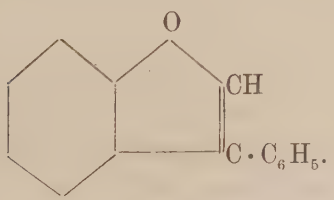
Eigenschaft des Phosphortribromids geführt: Das Phosphortribromid wirkt nämlich, wie aus folgenden Untersuchungen ersichtlich, als ein Reduktionsmittel, das imstande ist, Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme zu bieten, es müßte in diesem Falle



Letzterer Körper würde aber nicht beständig sein, und es muß daher eine Umlagerung stattfinden. Bei der vorliegenden Verbindung sind aber zwei Möglichkeiten gegeben, es kann nämlich hier entweder durch Wanderung des H-Atoms 2-Phenylcumaron oder durch Wanderung der Phenylgruppe 1-Phenylcumaron entstehen.

Es ist mir nun in der Tat gelungen, mit demselben Reagens beide Phenylcumarone zu erhalten, wie durch nachstehende Beschreibung näher erklärt werden möge.

2-Phenylcumaron.

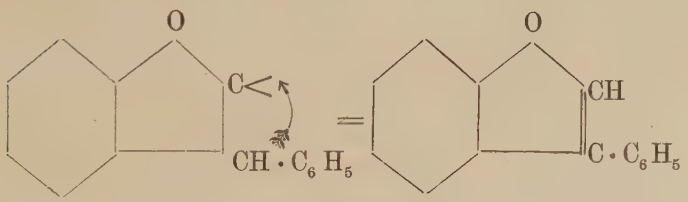


In einem Kolben, an welchem ein 75 cm langes Steigrohr angeschmolzen, wurden 10 g o-Oxydiphenyl-

essigsäurelakton mit 25 g Phosphortribromid während 8—10 Stunden im Ölbade auf 200° gehalten (Badtemperatur), wobei Entwicklung von Bromwasserstoff stattfindet. Zur Aufarbeitung wurde der flüssige Inhalt des Kolbens allmählich in Wasser gegossen, wobei starke Wärmeentwicklung stattfindet, und dann mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, wobei der Geruch nach Phosphorwasserstoff auftrat. Bei der Destillation mit Wasserdampf ging ein fast farbloses Öl über, welches keine Spur einer Bromreaktion gab. Dieses wurde nun durch Ausäthern dem wässerigen Destillat entzogen und nach dem Trocknen im Vakuum destilliert, wobei es zwischen 177—178° bei 15 mm Druck als fast farbloses Öl überging und alle Eigenschaften des 2-Phenylcumarons gab. Beim längeren Reiben oder Impfen mit der hochschmelzenden Modifikation erstarrte es schön krystallinisch und zeigte dann den konstanten Schmelzpunkt von 42°; auch ließ es sich durch Erwärmen leicht wieder in die flüssige Form überführen. Bei dieser Gelegenheit habe ich es auch unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei es bei 316—317° und 760 mm Druck unzersetzt überging und zwar auch in der niedrigschmelzenden, bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen Form. Obgleich ich dieses Präparat jetzt schon mehrere Wochen aufbewahrt habe, ist es noch vollkommen unverändert, es ist noch nicht in die hochschmelzende Form übergegangen; dies scheint nur durch äußere Einwirkung der Fall zu sein. Die Ausbeute betrug 1,5 g = 16,2 % der Theorie, die sich aber auf ungefähr 40 % erhöht, wenn man durch Auf-

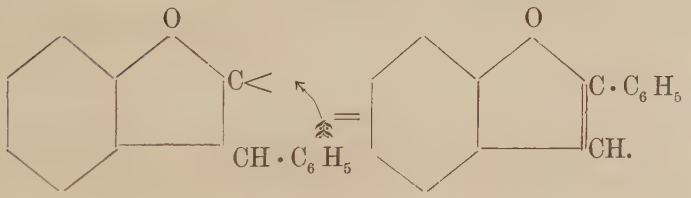
arbeitung der alkalischen Lösung das unveränderte Lakton wiedergewinnt.

Während also in diesem Falle, wo unter gewöhnlichem Druck operiert wurde, eine Umlagerung, wie folgt, stattgefunden:



also 2-Phenylcumaron gebildet ist, findet beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr fast hauptsächlich die Wanderung der Phenylgruppe statt, es entsteht also:

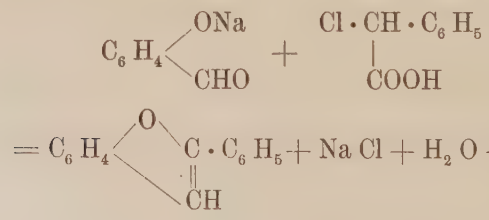
1-Phenylcumaron.



Erhitzt man nämlich 5 g Lakton mit 10 g Phosphortribromid, d. h. auf 1 Mol. Lakton $1^1/_2$ Mol. PBr_3, 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 200—220°, so zeigt der Rohrinhalt eine grünlich gelbe Färbung; er ist flüssig und wird beim Eingießen in Wasser fest, wobei lebhafte Reaktion stattfindet. Nach Zusatz von konzentrierter Natronlauge wurde nun mit Wasserdämpfen destilliert, wobei ein Öl überging, das schon zum größten Teil im Kühlrohr zu einer weißen, wachs-

artigen Masse erstarrte, die beim Abpressen auf Ton hart und spröde wurde. Dieses so erhaltene Rohprodukt gab zwar mit konz. Schwefelsäure noch die charakteristische orangegelbe Färbung, ein Zeichen, daß auch hier 2-Phenylcumaron entstanden, doch lag der Schmelzpunkt bedeutend höher. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden silberglänzende Blättchen erhalten, die konstant bei 120° schmolzen und jetzt mit konz. Schwefelsäure nicht mehr die orangegelbe, sondern eine gelbe bis grüne Färbung gaben, die beim längeren Stehen schön grün wird. Erhitzt man die gefärbte Schwefelsäure, so wird dieselbe entfärbt, wobei eine schöne, blaue Fluoreszenz auftritt; bei weiterem, stärkeren Erhitzen nimmt diese farblose Lösung wieder eine mattrosa Färbung an, wobei die Fluoreszenz noch verstärkt wird.

Alle diese Eigenschaften stimmen vollkommen auf 1-Phenylcumaron, welches bereits im hiesigen Laboratorium von Reuter durch Einwirkung von Salicylaldehyd auf Phenylchloressigsäure nach folgender Gleichung erhalten ist:

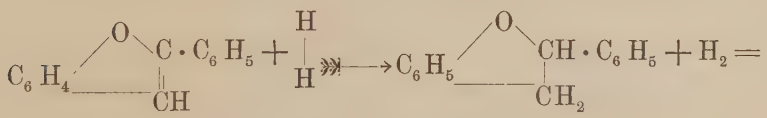


Zur weiteren Charakterisierung habe ich das erhaltene Produkt noch der Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen. Aus 5 g Lakton konnte ich

0,75 g reines 1-Phenylcumaron erhalten, was 16,2 % der Theorie entspricht.

Reduktion und Aufspaltung des 1-Phenylcumarons durch naszierenden Wasserstoff.

Bereits Reuter hat das 1-Phenylcumaron der Reduktion mit Natrium und Alkohol unterworfen und festgestellt, daß neben einer Reduktion hauptsächlich eine Aufspaltung stattfindet; es resultiert neben wenig 1-Phenylhydrocumaran in der Hauptsache o-Oxydibenzyl.



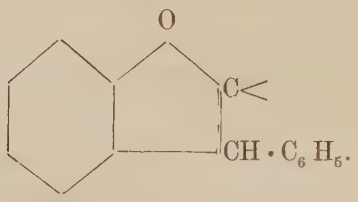
$$HO \cdot C_6H_4 - CH_2 - CH_2 \cdot C_6H_5.$$

Durch folgenden Versuch sollte nun festgestellt werden, ob auch das vorliegende Produkt o-Oxydibenzyl liefert, was ja entscheidend für die Konstitution desselben sein mußte.

0,4 g der erwähnten Verbindung wurden in 5 g absolutem Alkohol gelöst und diese siedende Lösung auf 2,5 g in kleine Stücke zerschnittenes Natrium gegossen. Nachdem die Reaktion durch Erwärmen und Nachgießen von heißem Alkohol zu Ende geführt war, wurde die mit wenig Wasser zerlegte, alkalische Flüssigkeit mit Wasserdämpfen behandelt und so das unangegriffene Cumaron sowie das gebildete Cumaran entfernt. Nun wurde die im Kolben verbliebene alkalische Lösung mit starker Salzsäure an-

gesäuert und wieder mit Wasserdämpfen behandelt, wobei eine milchige Flüssigkeit überging, aus der sich schnell weiße Krystalle ausschieden, die, aus Alkohol umkrystallisiert, schöne, silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 83—84° ergaben. Diese besitzen Phenolcharakter und sind vollkommen identisch mit dem von Reuter erhaltenen o-Oxydibenzyl. Die Ausbeute betrug 70 % der Theorie. Frwähnen möchte ich noch, daß auch dieses Phenol sich quantitativ aus alkalischer Lösung ausäthern läßt.

Durch dieses Resultat ist endgültig bewiesen, daß durch die Einwirkung von PBr_3 wirklich eine Wanderung des Phenyls eingetreten ist; denn nur aus dem 1-Phenylcumaron konnte o-Oxydibenzyl entstehen. Diese Tatsache läßt sich aber sehr gut durch die Annahme des nicht beständigen Zwischenprodukts erklären:



Daß es sich bei dieser Reaktion nicht um eine sekundäre Umlagerung des 2-Phenylcumarons in das 1-Phenylcumaron handelt, entsprechend der bekannten Umlagerung, die nach E. Fischer und Th. Schmidt[1] das β-Phenylindol beim Erhitzen mit dem seine Bildung herbeiführenden Chlorzink in das α-Phenylindol

[1] Ber. 21, 1071, 1812 (1888).

erleidet, ging daraus hervor, daß reines 2-Phenylcumaron beim Erhitzen mit Phosphortribromid auf 220° unverändert blieb.

Wie das Phosphortribromid bei der beschriebenen Reaktion wirkt, ob es direkt unter Sauerstoffaufnahme in Phosphoroxybromid übergeht

$$PBr_3 + O = POBr_3,$$

oder ob der dabei gebildete Phosphor mitwirkt, mag dahingestellt sein.

Einwirkung von Phosphortrichlorid auf das Lakton der o-Oxydiphenylessigsäure.

Von Interesse war es nun, festzustellen, ob dem Phosphortrichlorid auch diese soeben beobachtete Fähigkeit zukommt.

Zu diesem Zweck wurden 5 g Lakton mit 5 g PCl_3 während 12 Stunden auf 200° erhitzt. Der stark alkalisch gemachte Rohrinhalt wurde nun mit Wasserdämpfen behandelt, wobei ein Öl überging, welches, allen Eigenschaften nach, 1-Cl-2-Phenylcumaron ist. Der Siedepunkt lag, so gut er bei der geringen Substanz beobachtet werden konnte, bei 189—190° und 18 mm Druck; auch gab das Öl starke Halogenreaktion und zeigte alle Eigenschaften des 1-Chlor-2 Phenylcumarons.

Durch diesen Versuch war also festgestellt, daß die reduzierende Eigenschaft nur der Brom-, aber nicht der Chlorverbindung des Phosphors zukommt.

Synthese des 2-Phenylcumarons durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf das Lakton der o-Oxydiphenylessigsäure.

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hat Andreocci[1] gefunden, daß beim Erhitzen von Pyrazolonkörpern mit P_2S_5 sauerstofffreie Verbindungen erhalten werden; so geht z. B. 1-Phenyl-3-methyl-5-pyrazolon über in 1-Phenyl-3-methylpyrazol:

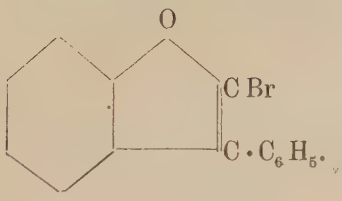
Obgleich diese Methode vielfache Anwendung auf pyridonartige Körper gefunden hat, so ist sie bei Laktonen noch nicht versucht worden. Durch die mit PBr_3 erzielten Erfolge angeregt, habe ich nun auch P_2S_5 auf das o-Oxydiphenylessigsäurelakton einwirken lassen und wirklich auch hier 2-Phenylcumaron erhalten.

Erhitzt man nämlich ein inniges Gemenge von je 2 g Lakton und 4 g P_2S_5 in einem Reagensglase langsam im Ölbade auf 210° und hält es dann noch ungefähr 15 Minuten auf dieser Temperatur, so findet unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff eine Einwirkung statt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt mit Sodalösung oder besser mit Natronlauge alkalisch gemacht und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das mit den Wasserdämpfen übergehende

[1] l. c.

Öl erstarrte beim Impfen mit der hochschmelzenden Modifikation und konnte durch Absaugen leicht von der wässerigen Flüssigkeit getrennt werden. Es zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt von 42° und gab alle Reaktionen des 2-Phenylcumarons; es hatte also auch eine direkte Entziehung von Sauerstoff stattgefunden. Die Ausbeute betrug 45—50 % der Theorie.

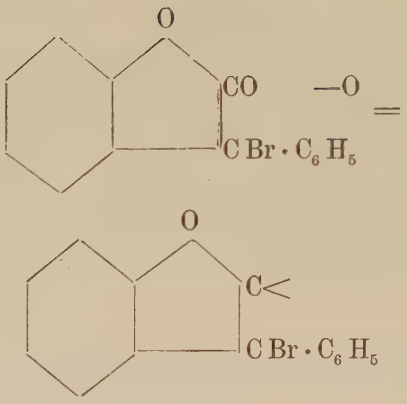
1-Brom-2-Phenylcumaron.



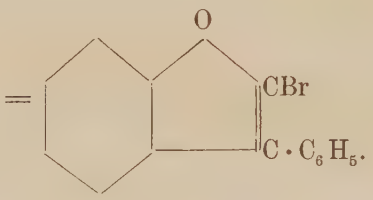
Trotz vieler Versuche war es mir, wie an betreffender Stelle ausführlich dargelegt, nicht gelungen, durch Einwirkung von $POBr_3$ auf das Lakton das theoretisch denkbare und zu erwartende Bromprodukt zu erhalten.

Von großem Interesse sowie zugleich eine Stütze für die gegebene Erklärung des Verlaufs der Reaktion würde es sein, wenn es gelänge, aus dem von Bistrzycki und Flatau[1] dargestellten o-Oxydiphenylbromessigsäurelakton das 1-Brom-2-Phenylcumaron zu erhalten. Die Bildung würde in folgender Gleichung ihren Ausdruck finden:

[1] Ber. 30, 127 (1897).



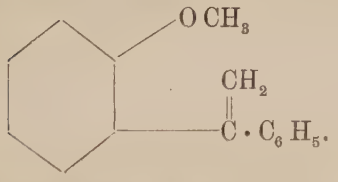
durch Wanderung des Br-Atoms



Zu diesem Zweck unterwarf ich das oben erwähnte Derivat des Laktons der Einwirkung von P_2S_5, indem ich genau wie beim vorhergehenden Versuch verfuhr. Bei der Wasserdampfdestillation aus alkalischer Lösung ging ein Öl mit über, welches durch Ausäthern isoliert wurde. Bei der Destillation ging es zwischen 189—191 ° bei 20 mm Druck fast farblos über und gab sowohl starke Reaktion auf Brom, als auch die für das 2-Phenylcumaron charakteristische Färbung mit konz. Schwefelsäure. Dieses Öl erstarrte beim Abkühlen selbst beim Impfen mit der hochschmelzenden Modifikation des freien Cumarons nicht, es verhielt sich ganz wie das entsprechende Chlorderivat. Bei der Reduktion

mit Natrium und Alkohol lieferte es quantitativ 2-Phenylcumaran vom Schmelzpunkt 38—39 °. Leider habe ich jetzt kein Ausgangsmaterial mehr, und ich habe daher keine Analyse dieses Körpers geliefert und auch keine weiteren Untersuchungen anstellen können. Dieser Versuch läßt aber mit großer Wahrscheinlichkeit erkennen, daß in der Tat 1-Brom-2-Phenylcumaron nach dieser Methode sich erhalten läßt. Aus 2 g erhielt ich 0,4 g. Durch die Reduktion war bewiesen, daß nur ein Derivat des 2-Phenylcumarons vorliegen konnte, da ja das 1-Phenylcumaron bekanntlich zum größten Teil aufgespalten wird.

o-Methoxydiphenyläthylen oder o-Anisylphenyläthylen.



Wie bereits erwähnt, geht das o-Methoxydiphenylmethylcarbinol durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure leicht unter Wasserabspaltung in das entsprechende Äthylenderivat über.

20 g Carbinol wurden mit 100 ccm 30—35prozentiger Schwefelsäure ungefähr 1 Stunde auf dem siedenden Wasserbade digeriert oder am Rückflußkühler zum schwachen Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten verdünnte ich zunächst mit Wasser und ätherte dann aus. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung über

Chlorcalcium wurde der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl der Destillation im Vakuum unterworfen, wobei es als völlig farbloses, aromatisch riechendes Öl überging. Es wurden folgende Siedepunkte beobachtet:

158—159° bei 9 mm Druck
160—161° „ 10 „ „
166—167° „ **14** „ „

Dieses so erhaltene o-Methoxydiphenyläthylen erstarrte bald schön krystallinisch und zeigte dann den Schmelzpunkt von 35°. Es ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus alkoholischer Lösung erhält man beim Abkühlen mit Eiswasser schöne weiße Nadeln, welche bei 35° schmelzen. Es ist vollkommen identisch mit der durch Alkylierung des o-Oxydiphenyläthylen erhaltenen Verbindung[1], und ich beschreibe deshalb die Eigenschaften nicht weiter, sondern weise auf die entsprechende Stelle hin. Die Ausbeute betrug 90—95 % der Theorie.

Analyse.

0,1512 g Substanz gaben 0,4744 g CO_2
und 0,0916 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{14}O$	
C = 85,71 %	C = 85,57 %
H = 6,67 %.	H = 6,78 %.

[1] pag. 55.

o-Methoxydiphenylmonobromäthylen.

$$\begin{matrix} CH_3\,O\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=CH\,Br.$$

Höchst charakteristisch ist das Verhalten des Methyläthers gegen Brom. Eine auch sehr verdünnte Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig wird solange entfärbt, bis auf 1 Molekül genau 1 Molekül Brom verbraucht ist. Doch gelingt es nicht, wie bei der Acetylverbindung, das Dibromid zu isolieren, da schon nach kurzer Zeit die Lösung lebhaft Bromwasserstoff entwickelt. Beim Verdunsten des Lösungsmittels entweichen fortwährend große Mengen H Br, und man erhält schließlich nur eine Monobromverbindung. Selbst durch Verdunsten des Lösungsmittels im Vakuum ließ sich das Dibromid nicht erhalten. Das zunächst gebildete Bromadditionsprodukt verliert sehr leicht H Br, und es entsteht der sich daraus ableitende Äthylenkörper, das o-Methoxydiphenylmonobromäthylen:

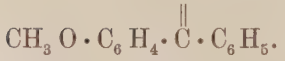
$$\begin{matrix} CH_3\,O\cdot C_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\,Br\cdot CH_2\,Br = \begin{matrix} CH_3\,OC_6H_4 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C=CH\,Br + H\,Br.$$

Zu einer durch Eismischung gut gekühlten Lösung von 8,4 g o-Methoxydiphenyläthylen in 25 g Schwefelkohlenstoff ließ ich allmählich eine Lösung von 6,4 g Brom in 25 g Schwefelkohlenstoff hinzutropfen. Jeder Tropfen wurde fast bis zum Schluß momentan entfärbt. Schon jetzt begann, obgleich gut gekühlt wurde, Bromwasserstoff zu entweichen. Der Schwefelkohlenstoff wurde nun auf dem Wasserbade verdunstet. Es hinter-

blieb ein gelbgefärbtes Öl, das noch beständig HBr abgab, weshalb ich es solange im Wasserbade erwärmte, bis keine Entwicklung mehr stattfand. Das restierende Öl unterwarf ich nun der Destillation im Vakuum, wobei es bei 10 mm Druck konstant zwischen 186° und 195° als farbloses, stark lichtbrechendes Öl überging. Auch durch nochmalige Destillation konnte kein einheitlicher Siedepunkt erhalten werden, es ging wieder von 186—195° bei 10 mm Druck über. Dieses Öl erstarrte bald zu einer weißen, krystallinischen Masse, welche nach voraufgegangenem Erweichen zwischen 64—66° schmolz.

Dieses so erhaltene o-Methoxydiphenylmonobromäthylen ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von kaltem Alkohol, worin es sich nur schwer vollständig löst. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation aus Alkohol läßt es sich leicht in zwei Fraktionen zerlegen, welche sehr wahrscheinlich als die beiden möglichen geometrischen isomeren Verbindungen zu betrachten sind. Wie aus folgenden Formeln leicht ersichtlich, läßt die Stereoisomerie zwei isomere Körper zu:

I.



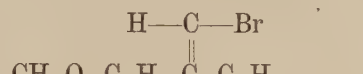
II.

Analog der Bezeichnung der isomeren Ketoxime[1] würde die Verbindung I. als α-, II. als β- zu bezeichnen

[1] Ber. 24, 52 (1891).

sein. Zieht man die Ketoxime des p-Methoxybenzophenons[1] zum Vergleich heran, so würde die vorliegende, hochschmelzende Modifikation als α-, die niedriger schmelzende als β-Bromäthylen zu betrachten sein.

α-o-Methoxydiphenylmonobromäthylen



ist in Alkohol bedeutend schwerer löslich, als die β-Verbindung. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen, spießigen Nadeln vom Schmelzpunkte **77—78°**.

Brombestimmung.

0,1614 g Substanz gaben 0,1052 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{13}OBr$	
Br = 27,68 %	Br = 27,74 %

β-o-Methoxydiphenylmonobromäthylen

ist leicht löslich in Alkohol und konnte nur fein krystallinisch erhalten werden. Es schmilzt konstant bei **55—56°**.

Brombestimmung.

0,1557 g Substanz gaben 0,1010 g Ag Br.

[1] Ber. 24, 54 (1891).

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{13}OBr$	
Br = 27,68 %	Br = 27,60 %

Verschiedene Versuche, durch Erhitzen oder durch Spuren von Brom[1] die eine Modifikation in die andere überzuführen, verliefen bisher resultatlos. Vielleicht erklärt sich die große Stabilität der beiden Isomeren gerade aus ihren stereochemischen Formeln. In denselben sind die beiden an C = CHBr gebundenen Radikale C_6H_5 und $CH_3O \cdot C_6H_4$ zwar verschieden, aber doch ähnlich; es wird also, sobald jede der beiden Formen gebildet ist, auch nur eine geringe Neigung zur Umwandlung vorhanden sein.

Bekanntlich halten die ungesättigten Verbindungen des Halogen sehr fest. Beim vorliegenden Bromäthylen geht es nur durch Erhitzen mit Natriumäthylat heraus; es entsteht unter Abspaltung von HBr und gleichzeitiger Umlagerung:

Methoxytolan

$$CH_3O \cdot C_6H_4 - C \equiv C - C_6H_5.$$

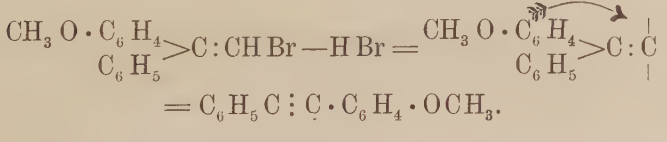
5 g Monobromäthylen wurden mit 12 ccm Natriumäthylatlösung, in 20 ccm 1 g Natrium enthaltend, etwa 10—12 Stunden im zugeschmolzenen Rohr auf 180—200° erhitzt. Beim Öffnen des Rohres, welches eine von schönen Krystallen durchsetzte Flüssigkeit enthielt, war kein Druck vorhanden.

[1] z. B. Ber. Klg. Sächs. Ges. Wiss. 1895, 489—493.

Zur Aufarbeitung verdünnte ich den Inhalt zunächst mit Wasser und ätherte dann mehrfach aus. Beim Verdunsten des Äthers hinterblieb ein Öl, welches bald erstarrte. Zwecks Reindarstellung unterwarf ich es der Destillation im Vakuum, wobei es bei 181—182 ° und 9 mm, 195—197 ° und 18 mm Druck als farbloses Öl überging, welches zum größten Teil krystallinisch erstarrte. Nach dem Abpressen auf Ton wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so schöne, glänzende Blättchen erhalten, welche bei 116 ° schmolzen und vollkommen bromfrei waren.

Die prozentische Zusammensetzung und der Schmelzpunkt stimmen auf Methoxytolan. Ob aber die Methoxylgruppe in o- oder p-Stellung sich befindet, läßt sich ohne weitere Untersuchung nicht sagen, da nach den Untersuchungen von Fritsch[1] hier die Wanderung des substituierten Phenyls stattfindet.

Die Bildung des Tolans möge durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Analyse.

0,1000 g Substanz gaben 0,3166 g CO_2
und 0,0476 g H_2O.

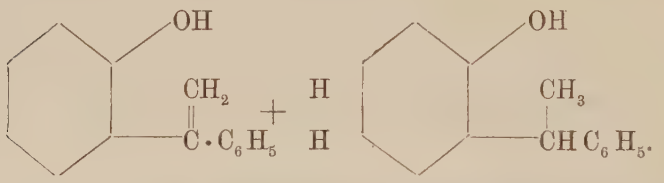
Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{12}O$	
C = 86,54 %	C = 86,35 %
H = 5,75 %.	H = 5,33 %.

[1] Ann. 279, 323 (1894).

Reduktion und Umlagerung des o-Oxydiphenyläthylens zum p-Oxydiphenyläthan.

$$HO \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H \cdot C_6H_5.$$

In gleicher Weise, wie das Styrol durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Äthylbenzol übergeführt wurde[1], konnte man erwarten, daß man vom o-Oxydiphenyläthylen zum o-Oxydiphenyläthan gelangen könnte nach folgender Gleichung:



Wie in der Einleitung ausführlich dargelegt, erhielt ich aber merkwürdigerweise nicht die o-, sondern die p-Verbindung.

5 g o-Oxydiphenyläthylen wurden mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) unter Rückfluß 5—6 Stunden gekocht. Der Kolbeninhalt wurde nun mit Wasser verdünnt und mehrfach ausgeäthert. Nach dem Waschen mit Bisulfit und Bikarbonatlösung brachte ich den Äther zum Verdunsten, wobei ein blau fluoreszierendes Öl zurückblieb, das keine Halogenreaktion gab und einen stark ausgeprägten, phenolartigen Geruch besaß. Dieses Öl wurde

[1] Berthelot, Bull. soc. chim. (2) 9, pag. 284.

nun mit verdünnter Natronlauge gewaschen und von nicht gelöstem Öl durch Filtration mittels eines angefeuchteten Filters getrennt. Das alkalische Filtrat wurde nun mit starker Salzsäure angesäuert und mehrfach mit Äther erschöpft. Beim Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein Öl, welches im Vakuum destilliert wurde. Bei 23 mm Druck ging zunächst zwischen 80—100° eine farblose Flüssigkeit über, dann stieg die Temperatur schnell, und es ging zwischen 170—210° ein braungefärbtes, dickes Öl über. Die erste Fraktion, die sehr bald schön krystallinisch erstarrte, war reines Phenol und gab als solches mit $FeCl_3$ die charakteristische violette Färbung. Zur weiteren Charakterisierung habe ich noch nach Schotten-Baumann den Benzoesäureester dargestellt, welcher den betreffenden Schmelzpunkt von 68—69° zeigte. Die Ausbeute an Phenol betrug ungefähr 1,4 g.

Die zweite Fraktion erstarrte allmählig ganz eigenartig. Nach dem Abpressen auf Ton erhielt ich nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin schöne, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 57—58°. Diese erwiesen sich als vollkommen identisch mit dem von Königs[1] dargestellten p-Oxydiphenyläthan. In verdünnter Natronlauge gelöst, fällt auf Zusatz von konz. Natronlauge das Natriumsalz des Phenols schön krystallinisch aus. Auch das Benzoat zeigte den von Königs angegebenen Schmelzpunkt von 88°.

[1] Ber. 23, 3144 (1890); Ber. 24, 3894 (1891), vide pag. 114.

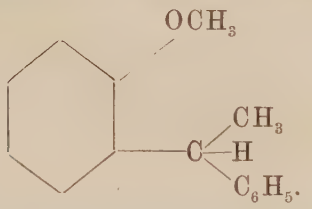
Analyse.

0,0776 g Substanz gaben 0,2406 g CO_2
und 0,0501 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}O$	
C = 84,85 %	C = 84,56 %
H = 7,07 %.	H = 7,22 %.

Diese unerwartete Bildung der p-Verbindung habe ich in der Einleitung ausführlich behandelt. Die Ausbeute betrug 0,7—0,9 g. Daß hier wirklich nicht die o-Verbindung vorliegt, wurde durch folgende Darstellung derselben bewiesen:

as-o-Methoxydiphenyläthan.



Da mir das freie Phenol zur Reduktion mit Natrium und Alkohol (Methode von Ladenburg[1]) nicht geeignet schien, so ging ich vom entsprechenden Methyläther aus in der Hoffnung, so durch Reduktion und darauf folgender Entalkylierung zum o-Oxydiphenyläthan zu gelangen.

Zu diesem Zweck wurden 22 g Natrium, welches in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen

[1] Ber. 27, 78 (1894); Ber. 24, 1673 (1891).

Kolben auf dem Wasserbade erhitzt wurde, mit einer heißen Lösung von 10 g o-Methoxydiphenyläthylen in 150 ccm absoluten Alkohols übergossen und, sobald die Reaktion träge wurde, heißer absoluter Alkohol zugegeben. Nachdem alles Natrium verschwunden, zerlegte ich den Kolbeninhalt mit Wasser, destillierte den Alkohol zum größten Teil ab und ätherte, nachdem ich das Alkali abgestumpft hatte, mehrfach aus. Das nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende farblose Öl wurde nun zur weiteren Reinigung mehrere Stunden mit verdünnter Permanganatlösung geschüttelt. Als auch nach längerer Zeit keine Entfärbung mehr eintrat, wurde mit Wasserdampf destilliert, wobei ein farbloses Öl mit überging, welches dem Destillat durch Äther entzogen wurde. Nach dem Trocknen über Chlorcalcium und Abdestillieren des Äthers wurde das Öl im Vakuum destilliert, wobei es konstant bei folgender Temperatur überging:

154—155° und 8 mm Druck
156—157° „ 9 „ „
160—161° „ 11 „ „

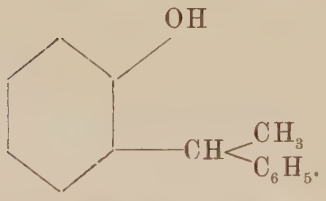
Das o-Methoxydiphenyläthan bildet ein farbloses, leicht bewegliches Öl von kampferartigem Geruch. Bei starker Abkühlung erstarrt es krystallinisch und schmilzt dann bei 26°. Als gesättigte Verbindung entfärbt es Permanganatlösung nicht. Die Ausbeute betrug 85 % der Theorie.

Analyse.

0,2114 g Substanz lieferten 0,6568 g CO_2
und 0,1442 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{16}O$	
C = 84,90 %	C = 84,74 %
H = 7,55 %.	H = 7,63 %.

o-Oxydiphenyläthan.



Zur Gewinnung des freien Phenols unterwarf ich den Methyläther der Entalkylierung mit alkoholischem Kali.

5 g wurden mit 10 g Ätzkali und 30 g Alkohol während 18 Stunden im Autoklaven auf 200° erhitzt. Der mit Wasser verdünnte Inhalt wurde zunächst durch ein genäßtes Faltenfilter filtriert und dann mehrfach ausgeäthert. Das freie Phenol geht auch hier aus alkalischer Lösung quantitativ in den Äther hinein. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Äthers wurde das restierende Öl im Vakuum destilliert; es ging konstant bei 177—178° und 12 mm Druck über.

Das o-Oxydiphenyläthan bildet ein dickes, fast farbloses, stark lichtbrechendes Öl, welches selbst beim Abkühlen in einer starken Kältemischung nicht fest wird. Das spez. Gewicht beträgt 1,0778 bei 20° und der Brechungsindex n_D 1,5868 bei 20°; Wasser hatte bei derselben Temperatur den Brechungsindex $n_D = 1{,}3330$;

daraus berechnet sich nach der n^2-Formel die Molekularrefraktion zu 61,72, während $C_{14}H_{14}O\overline{|}_6$ 61,51 verlangt[1].

In kaltem Wasser kaum löslich, wird es von heißem doch merklich aufgenommen; die wässrige Lösung gibt mit $FeCl_3$ keine Färbung. In verdünnter Natronlauge klar löslich, kann es dieser Lösung durch Äther wieder entzogen werden. Versetzt man eine klare Lösung des Phenols in verdünnter Natronlauge mit sehr konzentrierter Natronlauge, so scheidet sich das Natriumsalz, im Gegensatz zur p-Verbindung, ölig aus und geht beim Ausschütteln mit Äther in denselben hinein.

Analyse.

0,1230 g Substanz gaben 0,3829 g CO_2
und 0,0818 g H_2O.

Berechnet für: $C_{14}H_{14}O$	Gefunden:
C = 84,85 %	C = 84,90 %
H = 7,07 %.	H = 7,44 %.

Urethan des o-Oxydiphenyläthans.

$$C_6H_4\begin{cases}O—CO—NH\cdot C_6H_5\\ CH\cdot(CH_3)C_6H_5.\end{cases}$$

Zur genaueren Charakterisierung des Phenols habe ich noch das Urethan dargestellt. Äquimolekulare Mengen Phenol und Phenylisocyanat wurden im zugeschmolzenen Rohr 5 Stunden auf 100° erhitzt. Der

[1] pag. 38, Anm. 2.

glasige Inhalt, welcher durch Reiben nicht zum Erstarren zu bringen war, wurde mit Eisessig gelöst und dann mit Wasser verdünnt, wobei derselbe krystallinisch ausfiel. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigen die Krystalle den Schmelzpunkt von 99° und bilden weiße, glänzende Nadeln, welche in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich sind. Die beim o-Oxydiphenyläthylen gemachte Beobachtung gab die Veranlassung, auch hier zu prüfen, ob aus Ligroin ein Urethan von anderem Schmelzpunkt, wie aus Alkohol, erhalten wird. Zu diesem Zweck krystallisierte ich es aus Ligroin und erhielt es in schönen, weißen, zu Büscheln vereinigten Nädelchen, welche aber auch den konstanten Schmelzpunkt von 99° aufwiesen. Hiernach scheint also die doppelte Bindung einen Einfluß auszuüben.

Stickstoffbestimmung.

0,1480 g Substanz lieferten bei 19° und 770 mm Druck 5,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{19}O_2N$	
N = 4,42 %	N = 4,25 %

In einer von Königs und Carl veröffentlichten Abhandlung „Über Kondensation von Styrol mit Phenol“[1] geben die Verfasser an, daß neben dem festen p-Oxydiphenyläthan sich noch eine flüssige, isomere Verbindung zu bilden scheint, dessen Natriumsalz in

[1] Ber. 24, 3894 (1891).

der überschüssigen Natronlauge gelöst bleibt. Meine Vermutung, daß dieser Körper identisch mit dem oben dargestellten o-Oxydiphenyläthan sei, wurde durch folgende Untersuchung vollkommen bestätigt:

Kondensation von Styrol und Phenol.

Die Kondensation sowie die Aufarbeitung wurde unter einigen Abänderungen nach dem von Königs[1] zur Darstellung der Additionsprodukte angegebenen Verfahren ausgeführt.

30 g Styrol und 27,2 g Phenol wurden mit einem erkalteten Gemisch von 30 ccm konz. Schwefelsäure und 270 ccm Eisessig übergossen. Das durchgeschüttelte Gemisch blieb nun 4 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen, es hatte sich dann schwach rot gefärbt. Nun wurde es mit etwa dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt, die Säuren durch Ammoniak nahezu abgestumpft, schließlich mit Ammoniumkarbonat übersättigt und das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Zur Verseifung der etwa gebildeten Acetylverbindungen habe ich den Ätherrückstand dann 2 Stunden lang mit 350 ccm einer 10 %igen Lösung von Ätzkali in Alkohol am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Alkohols wurde der alkalische Rückstand mit Wasser versetzt und vom ausgeschiedenen, an den Wandungen des Gefäßes haftenden Harz abgegossen. Diese noch trübe, alkalische Flüssigkeit habe ich nun mit Tierkohle auf dem Wasser-

[1] Ber. 24, 3891 (1891).

bade erhitzt und dann filtriert. Diesem klaren Filtrat kann man durch Ausschütteln mit Äther das Oxydiphenyläthan entziehen, während das gewöhnliche Phenol in der alkalischen Flüssigkeit bleibt. Ich habe aber zweckmäßiger die alkalische Lösung angesäuert und dann ausgeäthert. Den Ätherrückstand, welcher ein dunkelgelbes Öl darstellte, habe ich dann im Vakuum destilliert und zwar bei 12 mm Druck. Es ging zunächst zwischen 75—90° unverändertes Phenol (7—8 g) über; dann stieg die Temperatur schnell und es destillierte zwischen 170—190° ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl, welches auch bei nochmaliger Destillation keinen konstanten Siedepunkt zeigte; bei 183—185° und 12 mm Druck blieb die Temperatur längere Zeit konstant.

Dieses so erhaltene Öl wird von verdünnter Natronlauge klar gelöst; fügt man aber konz. Natronlauge hinzu, so fällt das Natriumsalz der p-Verbindung schön krystallinisch aus. Beim Abkühlen in einer Kältemischung erstarrte es zum Teil. Die Ausbeute betrug gegen 15 g. Es ist dies aber kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemisch von p- und o-Oxydiphenyläthan, dessen Trennung auf Grund des Verhaltens der Natriumverbindungen ausgeführt wurde.

Trennung der Isomeren.

Wie beim o-Oxydiphenyläthan erwähnt, läßt sich dieses aus verdünnter alkalischer Lösung ausäthern. Auf Grund dieser Erscheinung versuchte ich zunächst eine Trennung des Gemisches herbeizuführen, was aber

daran scheiterte, daß die p-Verbindung ebenfalls diese Eigenschaft zeigte. Ich griff daher auf die schon von Königs erkannte Eigenschaft der Natriumsalze zurück und gelangte auf diese Weise zum Ziel.

Das oben gewonnene Öl wurde zunächst in wenig verdünnter Natronlauge gelöst und dann im Überschuß mit 15—20%iger Natronlauge versetzt, wodurch das Natriumsalz der p-Verbindung schön krystallinisch ausfiel. Dieses wurde nun von der alkalischen Flüssigkeit getrennt. Beim Ansäuern der letzteren fiel ein Öl aus, welches durch Ausäthern gewonnen wurde.

Zur vollkommenen Reinigung wurde es nochmals mit 20%iger Natronlauge längere Zeit behandelt, es fiel dabei nur noch wenig Natriumsalz der p-Verbindung aus. Nachdem sie von diesem getrennt, wurde die alkalische Flüssigkeit angesäuert und das ausfallende Öl in Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Äthers wurde das restierende Öl im Vakuum destilliert, wobei es konstant zwischen 178—179° bei 12½ mm Druck als farbloses Öl überging, das selbst in starker Kältemischung nicht zum Erstarren zu bringen war.

Der Siedepunkt sowie alle Eigenschaften stimmen vollkommen auf o-Oxydiphenyläthan, was auch noch durch die Analyse sowie durch die Darstellung des bei 99° schmelzenden Urethans bestätigt wurde. Die Ausbeute betrug 3,4 g.

Analyse.

0,1638 g Substanz gaben 0,5106 g CO_2
und 0,1096 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}O$	
C = 84,85 %	C = 85,18 %
H = 7,07 %.	H = 7,48 %.

Zur Gewinnung der p-Verbindung wurde das Natriumsalz in Wasser gelöst und mit Salzsäure angesäuert, wobei es oft schon krystallinisch ausfiel. Durch Umkrystallisieren aus Ligroin erhielt ich wunderschöne, lange, silberglänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 58°, welche alle Eigenschaften des König's'schen p-Oxydiphenyläthan besaßen. Zur Vervollständigung wurde auch noch das bisher noch nicht dargestellte Urethan gewonnen.

0,7 g Phenol wurden mit 0,42 g Phenylisocyanat im zugeschmolzenen Rohr ungefähr 2 Stunden auf 100° erhitzt. Der Inhalt, der sich zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit auflöste, erstarrte schon nach kurzer Zeit schön krystallinisch. Durch Umkrystallisieren aus heißem Ligroin wurden schöne, glänzende, weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 111° gewonnen.

Stickstoffbestimmung.

0,2138 g Substanz lieferten bei 20° und 770 mm Druck 8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{19}O_2N$	
N = 4,42 %.	N = 4,34 %.

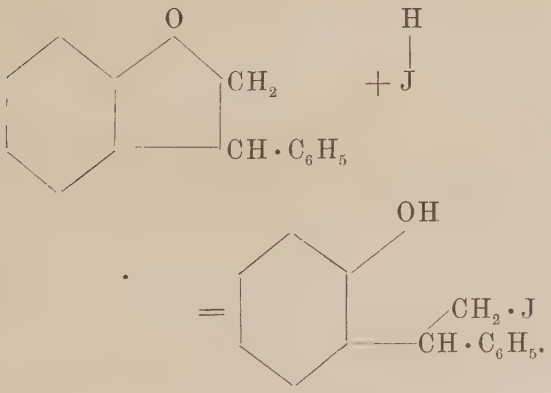
Wie bei vielen Kondensationen, so zeigte sich auch hier, daß ungefähr $^2/_3$ der p- und $^1/_3$ der o-Verbindung

gebildet wird. Besonders möchte ich nochmals darauf hinweisen, daß beide Verbindungen aus alkalischer Lösung ausätherbar sind.

Auch durch Erhitzen eines Gemisches von Styrol und Phenol mit Jodwasserstoffsäure konnte die Bildung von p-Oxydiphenyläthan bewirkt werden.

Aufspaltung des 2-Phenylcumarans mittels Jodwasserstoffsäure.

Angeregt durch die von Baeyer und Seuffert[1] ausgeführte erfolgreiche Aufspaltung des Cumarans zum o-Äthylphenol, hatte Reuter im hiesigen Laboratorium versucht, auf analoge Art vom 2-Phenylcumaran zum o-Oxydiphenyläthan zu gelangen. Die Reaktion würde in folgender Gleichung ihren Ausdruck finden:



Durch Behandlung dieses Jodides mit alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub müßte man dann zum o-Oxydiphenyläthan gelangen.

[1] Ber. 34, 52 (1901).

Reuter hat nun in der Tat ein Phenol erhalten, welches er als die erwartete Verbindung ansah; daneben auch noch einen Kohlenwasserstoff, der nach seiner Analyse die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}$ besitzen mußte, und dessen Entstehung er auf die Reduktion des Phenols zum Kohlenwasserstoff zurückführte:

$$C_6H_4\begin{matrix}OH \\ CH(CH_3)C_6H_5\end{matrix} + H_2 = C_6H_5CH(CH_3)C_6H_5 + H_2O.$$

Dieser Körper, der nach seinen Angaben bei 93° schmilzt, war aber nicht identisch mit dem bereits bekannten as-Diphenyläthan. Da die Ausbeute davon nur sehr gering war, so hat er eine weitere Erklärung nicht gegeben.

Das von ihm als as-o-Oxydiphenyläthan bezeichnete Produkt stimmt aber mit dem oben dargestellten auch nicht überein; er gibt den Schmelzpunkt zu 63° an, während das von mir gewonnene Phenol ein Öl darstellt. Ich habe mich daher veranlaßt gefühlt, die Versuche von Reuter zu wiederholen, um eine Aufklärung zu schaffen, zumal da die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf das o-Oxydiphenyläthylen zu der nicht erwarteten p-Verbindung geführt hatte.

5 g 2-Phenylcumaran wurden mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,7) unter Rückfluß 5 Stunden gekocht, dann wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Bisulfit und dann mit Bikarbonatlösung gewaschen, bis im Waschwasser kein Jod mehr nachzuweisen war.

Dann wurde die ätherische, schwach blau fluoreszierende Lösung getrocknet und der Äther darauf abdestilliert. Es hinterblieb ein dickes, zähes Öl, welches aber nur eine schwache Grünfärbung mit Kupferoxyd gab; von einem J-haltigen Körper, wie Reuter angibt, konnte keine Rede sein. Es wurde daher jetzt aus stark alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen destilliert, wobei ein krystallinischer Körper überging, der, aus Alkohol umkrystallisiert, den Schmelzpunkt von 101° zeigte, während Reuter für die von ihm beim Behandeln mit Zinkstaub und Salzsäure erhaltene Verbindung 93° angibt. Als ich nun das von Reuter gelieferte Präparat näher untersuchte, fand ich, daß durch einmaliges Umkrystallisieren auch sofort der Smp. von 101° erreicht wurde; es sind also diese beiden Produkte identisch.

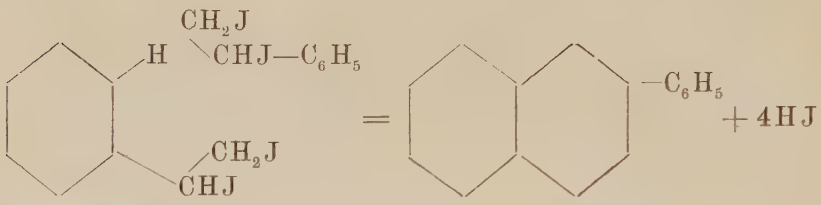
Die im Kolben verbliebene alkalische Flüssigkeit wurde nun mit starker Salzsäure angesäuert und weiter mit Wasserdämpfen behandelt. Das Destillat zeigte starken Geruch nach Phenol und gab mit $FeCl_3$ die charakteristische violette Färbung. Von dem bei 63° schmelzenden Phenol ging nur sehr wenig über.

Das Auftreten des freien Phenols ließ auf eine analoge Spaltung wie beim o-Oxydiphenyläthylen schließen, es würde also nach erfolgter Ringsprengung vielleicht noch eine Spaltung, wie folgt, eingetreten sein:

$$\begin{array}{r} HO\cdot H_4C_6 \\ \vdots \\ C_6H_5(CH_2J)CH \end{array} + \begin{array}{c} H \\ \vdots \\ J \end{array} = C_6H_5OH + \begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ JCH\cdot C_6H_5. \end{array}$$

Der erhaltene Kohlenwasserstoff stimmt nun auffallend auf β-Phenylnaphthalin, das auch den Schmelz-

punkt von 101—102° besitzt. Die Bildung ließe sich analog der Darstellung aus dem Styrolenalkohol[1] leicht erklären.



Da die Ausbeute aber nur eine sehr geringe war, so habe ich, weil ich mir sagte, daß man zum Beweis besser vom ω-Phenoxystyrol ausgehen könnte, dieses, wie im folgenden Teil meiner Arbeit gezeigt wird, der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure unterworfen und habe auch dort gefunden, daß der hier erhaltene Kohlenwasserstoff in der Tat zweifellos β-Phenylnaphthalin ist.

Wenn somit der Kohlenwasserstoff bestimmt ist, so war für das Phenol jedoch noch keine Erklärung gegeben.

Man konnte erwarten, daß vielleicht p-Oxydiphenyläthan oder auch p-Oxydibenzyl entstanden sei. Erstere Verbindung ist ja bekannt, stimmt aber nicht mit dem vorliegenden Phenol. Das p-Oxydibenzyl habe ich, da es bisher noch nicht isoliert worden ist, aus dem bekannten Methyläther folgendermaßen dargestellt:

p-Oxydibenzyl.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4OH.$$

Den nötigen Methyläther, das symmetrische Phenylanisyläthan, erhielt ich in sehr guter Ausbeute nach

[1] Ber. 11, 1402 (1878).

den Angaben von Freund und Remse[1] durch Behandlung des p-Metoxyphenylzimmtsäurenitrils[2] mit Natrium und Alkohol. Zur Reinigung habe ich das Rohprodukt im Vakuum destilliert, da es mit Wasserdämpfen nur schwer flüchtig ist. Es ging bei 198° und 21 mm Druck als farbloses Öl über, das bereits in der Vorlage erstarrte und sofort den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Aus Alkohol erhält man schöne, farblose Blättchen vom Smp. 61°, die in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind. Die Ausbeute betrug aus 35 g Nitril 20,5 g = 65 % der Theorie.

Die Entalkylierung führte ich auch hier mit Erfolg mit alkoholischem Kali aus.

10 g Methyläther wurden mit 20 g Ätzkali und 40 g Alkohol im Autoklaven während 18 Stunden auf 200° erhitzt. Der Inhalt wurde mit Wasser stark verdünnt, durch ein genäßtes Filter filtriert und dann angesäuert, wobei das freie Phenol sich sogleich krystallinisch abschied. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden schöne, glänzende Blättchen vom Smp. 100,5° gewonnen; ebenso aus Ligroin. Das p-Oxydibenzyl ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, schwer in kaltem Ligroin und Petroläther. Es ist leicht löslich in verdünnter Natronlauge, woraus es sich aber durch Äther wieder entziehen läßt; auf Zusatz von starkem Alkali fällt das Natriumsalz aus.

[1] Ber. 23, 2865 (1890).

[2] Frost, Ann. 250, 159 (1889).

Analyse.

0,0826 g Substanz gaben 0,2574 g CO_2
und 0,0551 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{14}O$	
C = 84,85 %	C = 84,99 %
H = 7,07 %.	H = 7,46 %.

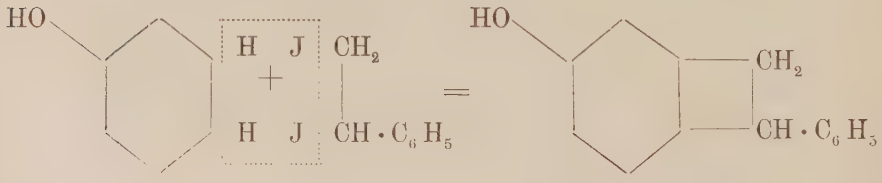
Zur Charakterisierung wurde noch das

Urethan

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot C_6H_4O - CO - NH \cdot C_6H_5$$

durch Zusammenschmelzen berechneter Mengen Phenol und Phenylcyanat dargestellt. Aus Alkohol oder Ligroin erhält man weiße, glänzende Blättchen vom Smp. 150°.

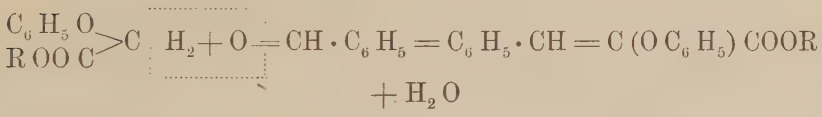
Diese für das p-Oxydibenzyl gefundenen Angaben stimmen aber nicht auf das von Reuter erhaltene Phenol. Vermutlich besitzt es garnicht die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}O$, sondern $C_{14}H_{12}O$ und könnte vielleicht folgendermaßen aus den Spaltungsprodukten entstanden sein:



$+ 2\,HJ.$

Kondensation von Phenoxyessigsäure-äthylester und Benzaldehyd.

Diese Kondensation wurde in der Absicht unternommen, um gemäß folgender Gleichung:



$$\begin{matrix} C_6H_5O \\ ROOC \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} H_2 \\ O \end{matrix} + CH\cdot C_6H_5 = C_6H_5\cdot CH = C(OC_6H_5)COOR + H_2O$$

eine neue Synthese der schon von mehreren Forschern erhaltenen α-Phenoxyzimmtsäure herbeizuführen, von der ich ja durch Abspaltung von CO_2 leicht zu dem gewünschten ω-Phenoxystyrol kommen mußte:

$$C_6H_5\cdot CH = C(OC_6H_5)\cdot COOH - CO_2 = C_6H_5\cdot CH = CH(OC_6H_5).$$

Nachdem mehrere Versuche, die mit Natriumalkoholat angestellt wurden, nur wenig befriedigende Resultate geliefert hatten, gelang es, mit Hilfe von metallischem Natrium eine Methode zu finden, die mir nicht nur den gewünschten Ester lieferte, sondern, wie in der Einleitung näher beschrieben, mir auch einen tieferen Einblick in den Verlauf der Reaktion gestattete.

Bringt man zu einer Mischung von 36 g Phenoxyessigsäureäthylester und 21,2 g Benzaldehyd die berechnete Menge Natrium = 4,6 g in Drahtform, so findet fast gar keine Einwirkung statt. Fügt man aber wasserfreien Äther hinzu, so tritt eine außerordentlich stürmische Reaktion ein. Daher wurde der Kolben tüchtig mit Eis gekühlt und mit einem gut wirkenden Rückflußkühler verbunden. Nun wurden 50 ccm völlig wasserfreien Äther hinzugegeben, wodurch bald die Reaktion unter starker Wärmeentwickelung eintritt, so daß, trotz der Kühlung, der Äther in lebhaftes Sieden gerät. Nachdem die stürmische Reaktion nachgelassen, entfernte ich die Eiskühlung. Unter häufigem Umschütteln ging das Natrium bald in Lösung, und ich ließ zwecks vollkommener Umsetzung noch über Nacht ruhig stehen. Während dieser Zeit war der Kolbeninhalt zu einem dicken, braun gefärbten Brei erstarrt.

Zur Aufarbeitung fügte ich zunächst die berechnete Menge Eisessig hinzu und dann unter Umschütteln 60—75 ccm Wasser, wobei zunächst eine klare Lösung entstand, aus der sich aber bei längerem Stehen schöne, weiße, schuppenartige Blättchen ausschieden, so daß schließlich sowohl die wässerige wie ätherische Schicht vollkommen davon durchsetzt war. Nach ungefähr 2 Stunden wurde nun abgesogen und mit Alkohol und Äther gewaschen, wodurch die Krystalle, die sich bei näherer Untersuchung als das Natriumsalz der α-Phenoxy-β-Phenyl-β-Milchsäure erwiesen, vollkommen analysenrein erhalten wurden.

Im Filtrat wurde die ätherische Schicht von der wässerigen getrennt und nach dem Waschen mit Sodalösung über Chlorcalcium getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterblieb ein dunkles Öl, welches der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen wurde. Die Fraktion, welche bei 210—230 ° und 20 mm Druck als hellgelbes Öl überging, wurde besonders aufgefangen; sie stellt nämlich das gewünschte Produkt dar und gibt bei der Verseifung glatt α-Phenoxyzimmtsäure. Dieses Öl ist aber nicht einheitlich, denn es konnte selbst bei wiederholter Destillation kein konstanter Siedepunkt erhalten werden; bei 9 mm Druck wurde der Siedepunkt bei 198—212 ° beobachtet: wahrscheinlich ist es ein Estergemisch. Läßt man nämlich das Öl längere Zeit stehen, so scheiden sich in reichlicher Menge schöne, farblose Krystalle aus, welche vollkommen identisch sind mit dem weiter unten dargestellten α-phenoxyzimmtsauren Äthyl; der Schmelzpunkt derselben lag bei 48,5 °. Die Ausbeute an dem erhaltenen Öl betrug im günstigsten Falle 25,6 g = 71 % des angewandten Esters.

Der bei der Vakuumdestillation erhaltene Vorlauf, der bei 20 mm Druck bei 50—150 ° überging, enthielt einerseits die Produkte der Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd [1], also Benzylalkohol, Benzoesäureäthylester und Benzoesäurebenzylester, als auch anderseits das als Einwirkungsprodukt von Natrium auf den Phenoxyessigsäureester durch Zersetzung entstehende

[1] Ber. 20, 648 (1887).

Phenol[1] neben wenig unverändertem Benzaldehyd. Eine Trennung dieser Produkte wurde, weil nicht von Wichtigkeit, nicht ausgeführt.

Wie bereits erwähnt, liefert das erhaltene Öl, das Estergemisch, bei der Verseifung glatt:

α-Phenoxyzimmtsäure.

$$C_6H_5 \cdot CH = C \cdot (OC_6H_5) \cdot COOH.$$

Die Verseifung geschieht am besten durch längeres Stehenlassen mit überschüssigem, alkoholischem Kali. Versetzt man nun das Reaktionsgemisch mit Wasser und säuert die klare Lösung mit Salzsäure an, so fällt die freie Phenoxyzimmtsäure als dicker, käsiger Niederschlag aus, der nach dem Waschen mit Wasser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurde. Es wurden so schöne, farblose Nadeln erhalten, die den konstanten Schmelzpunkt von 181° aufwiesen.

Diese Säure erwies sich als vollkommen identisch mit der Phenoxyzimmtsäure, welche zuerst von Oglialoro[2] durch Erhitzen von phenoxylessigsaurem Natrium, Benzaldehyd und Essigsäureanhydrid nach der Perkin'schen Reaktion dargestellt ist.

Nach derselben Methode wurde sie auch von Bakunin[3] gewonnen, der auch den Schmelzpunkt der reinen Phenoxyzimmtsäure bei 181° fand und damit zu gleicher Zeit nachwies, daß die von Vandevelde[4]

[1] Faber, Inaug.-Diss. Rostock 1900.

[2] Jahrb. d. Chem. 1880, 876.

[3] C. 1900, II, 1278.

[4] C. 1897, I, 1120.

beschriebene Säure vom Schmelzpunkt 121° nichts als ein Gemisch verschiedener Säuren war.

Kürzlich wurde sie auch im hiesigen Laboratorium von Wehln[1] durch Oxydation des Benzalphenacetols mittels unterchlorigsauren Natriums erhalten, und Bachner[2] bekam dieselbe, indem er den Phenoxyzimmtaldehyd mittels Silberoxyds zur entsprechenden Säure oxydierte. Beide erhielten so die oben erwähnten schönen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkte 181°, womit die Konstitution endgültig festgestellt war.

Aus 18 g Estergemisch konnten auf diese Weise 14 g Phenoxyzimmtsäure erhalten werden, mithin betrug die Ausbeute, wenn man das Gemisch zur einen Hälfte aus Zimmtsäureester und zur anderen Hälfte aus Milchsäureester bestehend betrachtet, 90 % der Theorie.

Zur Charakterisierung habe ich noch die folgenden Derivate dargestellt:

α-Phenoxyzimmtsaures Äthyl

$$C_6H_5 \cdot CH = C(OC_6H_5) \cdot COOC_2H_5$$

wurde erhalten, indem ich die freie Säure längere Zeit mit absolutem Alkohol und konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade am Rückflußkühler erhitzte. Beim Eingießen in Wasser fiel der Ester ölig aus und wurde nach dem Waschen mit Natriumkarbonatlösung und Trocknen über Chlorcalcium im Vakuum destilliert. Bei einem Druck von 16 mm ging derselbe konstant

[1] Ber. 35, 3555 (1902).

[2] Inaug.-Diss. Rostock 1903.

bei 212—213° als farbloses, stark lichtbrechendes Öl über, das schon nach kurzer Zeit in der Vorlage krystallinisch erstarrte.

Dieser Ester ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Verdunsten einer Lösung in niedrigsiedendem Petroläther wurden wunderschöne, farblose, rhombische Krystalle vom Schmelzpunkte 48,5° erhalten, die vollkommen identisch mit den oben, durch Kondensation erhaltenen sind.

Vandevelde[1], der den Ester auch vermittels Äthylschwefelsäure herstellte, beschreibt ihn als eine sirupartige Flüssigkeit. Wahrscheinlich aber hat er ihn, ebenso wie die Säure selbst, nicht rein in Händen gehabt.

Anilinsalz der α-Phenoxyzimmtsäure.

$$C_6H_5 \cdot CH = C \cdot (OC_6H_5)COOH \cdot NH_2C_6H_5.$$

Versetzt man eine kalte, gesättigte Lösung von α-Phenoxyzimmtsäure in Benzol oder, besser noch, da die Säure in Benzol sehr wenig löslich ist, eine ätherische Lösung mit frisch destilliertem Anilin, so beginnt nach kurzer Zeit eine Ausscheidung von weißen Nadeln, die auf Zusatz von niedrigsiedendem Petroläther noch reichlicher wird. Nach dem Absaugen und Waschen mit Petroläther wurden dieselben aus verdünntem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert. Es resultierten weiße Nadeln vom Schmelzpunkte 135—136°, die leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Wasser, Benzol und Petroläther löslich sind.

[1] C. 1899, II, 92.

Der gefundene Schmelzpunkt stimmt sehr gut mit dem von Vandevelde[1] angegebenen von 136°, und scheint derselbe demnach wenigstens im Anilinsalz ein Derivat der reinen Phenoxyzimmtsäure in Händen gehabt zu haben.

Stickstoffbestimmung.

0,2186 g Substanz gaben bei 20° und 762 mm Druck 8,4 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{19}O_3N$	
N = 4,24 %.	N = 4,41 %.

α-Phenoxy-β-phenylmilchsaures Natrium.

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_6H_5)COONa \cdot 5aq.$

Das oben bei der Kondensation erhaltene Salz besitzt diese Zusammensetzung. Man erhält es so vollkommen rein in schönen, weißen Blättchen, die einen eigenartigen, bitteren Geschmack besitzen und in kaltem Wasser schwer löslich sind. Sehr leicht wird es von heißem Wasser gelöst, woraus es sich aber beim Abkühlen nicht wieder abscheidet. Setzt man zu dieser Lösung aber starke Natronlauge, so fällt wieder das Salz in schönen Blättern aus. Auch in Alkohol und Äther ist dieses mit 5 Molekülen H_2O krystallisierte Salz unlöslich; versucht man, das wasserfreie Salz aus der freien Säure mit alkoholischem Natriumäthylat darzustellen, so erhält man eine klare Lösung, die auch auf Zusatz von Äther kein Salz abscheidet.

[1] C. 1897, I, 1120.

Das obige Salz gibt leicht Krystallwasser ab und schmilzt dann bei 340° unter Zersetzung, wobei es in seine Komponenten Benzaldehyd und Phenoxyessigsäure zerfällt. Die wässerige Lösung gibt auf Zusatz von $FeCl_3$ einen gelben, von Bleiacetat und $HgNO_3$ einen weißen, sowie von Cu-acetat einen hellgrünen Niederschlag. Durch Essigsäure wird sie nicht verändert, durch Mineralsäuren wird aber die Säure in Freiheit gesetzt.

Bestimmung des Krystallwassers.

Diese wurde ausgeführt, indem die Substanz bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank auf 105° erhitzt wurde.

I. 0,1528 g Substanz verloren 0,0371 g.
II. 0,2824 g „ „ 0,0688 g.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{13}O_4Na \cdot 5\,aq$	I.	II.
$H_2O = 24{,}32\ \%$.	$H_2O = 24{,}28\ \%$.	$24{,}36\ \%$.

Natriumbestimmung.

I. 0,1628 g Substanz gaben 0,0308 g Natriumsulfat
II. 0,2044 g „ „ 0,0392 g „

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{15}H_{13}O_4Na \cdot 5\,aq$	I.	II.
$Na = 6{,}22\ \%$.	$Na = 6{,}10\ \%$.	$6{,}22\ \%$.

Zur Kontrolle wurden beide Bestimmungen mit derselben Substanz ausgeführt:

0,2534 g Substanz verloren 0,0618 g Wasser und gaben 0,0486 g Natriumsulfat.

Berechnet:	Gefunden:
$H_2O = 24{,}32\ \%$	$H_2O = 24{,}38\ \%$
$Na = 6{,}22\ \%$.	$Na = 6{,}22\ \%$.

Die Ausbeute betrug aus 36 g Ester 8—9 g Natriumsalz.

α-Phenoxy-β-Phenylmilchsäure.

(α-Phenoxy-β-Phenylhydracrylsäure.)

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_6H_5)COOH$.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde die wässerige Lösung des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure schwach mineralsauer gemacht, wobei die Flüssigkeit sich stark trübte; es fiel ein Öl aus, welches durch mehrmaliges Ausäthern der zuvor mit Kochsalz gesättigten Lösung entzogen wurde. Die ätherische Lösung wurde nun scharf über Chlorcalcium getrocknet, dann der Äther zunächst auf dem Wasserbade und alsdann im Vakuumexsikkator verdunstet. Es hinterblieb ein dickes, zähes, farbloses Öl, welches bei der Analyse schon ganz gute Zahlen lieferte.

Analyse.

0,1348 g Substanz lieferten 0,3410 g CO_2
und 0,0672 g H_2O.

Berechnet für: $C_{15}H_{14}O_4$	Gefunden:
$C = 69{,}77\ \%$	$C = 68{,}99\ \%$
$H = 5{,}42\ \%$.	$H = 5{,}62\ \%$.

Erst beim längeren Aufbewahren schieden sich farblose Krystalle aus, die allmählich die ganze Masse durchsetzten. Diese zeigten den Schmelzpunkt von 93—94°.

Leichter bringt man das sirupartige Öl zum Erstarren, wenn man es zunächst mit der gleichen Menge Benzol mischt und dann das gleiche Volumen Ligroin hinzufügt. Reibt man dann mit einem Glasstab oder fügt einige Krystalle hinzu, so erstarrt es schnell zu einer weißen Masse, die, auf Ton abgepreßt, die reine Säure darstellt.

Die α-Phenoxy-β-Phenylhydracrylsäure ist leicht löslich in allen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin; auch in kaltem Wasser ist sie beträchtlich löslich, leichter noch in heißem. Im Gegensatz zu der H_2O-ärmeren α-Phenoxyzimmtsäure ist sie außerordentlich leicht löslich in kaltem Benzol. Da die Löslichkeit vielleicht von Interesse ist, so habe ich dieselbe für die α-Phenoxyzimmtsäure festgestellt und gefunden, daß in einer kalten, gesättigten Lösung in Benzol nur 0,47 % α-Phenoxyzimmtsäure enthalten ist.

Aus allen Lösungsmitteln ist die Milchsäure aber nur schwer im krystallisierten Zustand zu erhalten, da sie eine große Neigung zur Überschmelzung besitzt und immer nur ölig ausfällt oder zurückbleibt. Die einzige Methode besteht darin, daß man eine Lösung der Säure in Benzol allmählich mit niedrigsiedendem Petroläther oder Ligroin überschichtet; es wird die Säure so in weißen, körnigen Krystallen erhalten, die aber häufig den Smp. 93° nicht erreichen, sondern größtenteils zwischen 86—90° schmelzen. Die Analyse ergab, daß sie aber auch reine Milchsäure darstellen.

Analyse.

0,1524 g Substanz gaben 0,3876 g CO_2
und 0,0690 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C = 69,77 %	C = 69,36 %
H = 5,42 %.	H = 5,07 %.

Erhitzt man die Säure über 125°, so findet Zersetzung statt unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure, während sie beim Kochen mit Natronlauge oder verdünnter Schwefelsäure sehr beständig ist. Beim Kochen mit Acetylchlorid geht sie über in die:

α-Phenoxy-β-Acetylphenylmilchsäure.

$$C_6H_5 \cdot CH\!<\!\begin{matrix} O\!-\!CO\!-\!CH_3 \\ CH \cdot (O \cdot C_6H_5) \cdot COOH. \end{matrix}$$

Kocht man die Milchsäure einige Stunden am Rückflußkühler mit einem Überschuß von Acetylchlorid und verdünnt nach dem Erkalten mit Wasser, so scheiden sich schöne, schuppenartige Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 149° schmelzende, glänzende, breite Nadeln bilden. Kocht man diese Acetylverbindung längere Zeit mit Essigsäureanhydrid, so erhält man beim Eingießen in Wasser schöne, glänzende Nadeln, die nach einmaligem Umkrystallisieren bei 181° schmelzen und α-Phenoxyzimmtsäure darstellen. Es geht also, wie aus der Formel leicht ersichtlich, die Acetylverbindung unter Abspaltung von $CH_3 \cdot COOH$ über in die entsprechende ungesättigte Säure. Eine analoge Beobachtung hat Fittig[1] bei der Phenylmilchsäure und Dain[2] bei der

[1] Ann. 227, 59 (1885).

[2] C. 1898, I, 674.

α-Methyl-β-phenyläthylenmilchsäure gemacht. Letzterer konnte auf diesem Wege sogar die beiden möglichen Isomeren erhalten. Ich habe in dieser Hinsicht keine Versuche unternommen, da dieselben mich zu weit von meinem Ziel abbringen würden.

α-Phenoxy-β-phenylhydracrylsaures Anilin.

$C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(OC_6H_5)COOH \cdot NH_2 \cdot C_6H_5$.

Zur weiteren Charakterisierung habe ich noch das Anilinsalz der Milchsäure dargestellt.

Versetzt man eine Lösung der Säure in Benzol oder Äther mit frisch destilliertem Anilin, so fällt nach kurzer Zeit das Anilinsalz krystallinisch aus. Durch Umkrystallisieren aus heißem Benzol wurde es in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkte 162° erhalten, die leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Äther und Benzol, fast unlöslich in kaltem Benzol sind; in 100 g einer kalt gesättigten Lösung waren nur 0,06 g enthalten.

Stickstoffbestimmung.

0,1457 g Substanz gaben bei 20° und 761 mm Druck 5,1 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{21}O_4N$	
N = 4,00 %.	N = 4,06 %.

ω-Phenoxystyrol.

$C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot OC_6H_5$.

Wie bereits erwähnt, hoffte ich, durch Abspaltung von CO_2 von der α-Phenoxyzimmtsäure zu einer Ver-

bindung von obiger Zusammensetzung zu gelangen. Als Vorbild diente mir die Gewinnung von Styrol[1] aus Zimmtsäure, sowie die Synthese des α-Phenoxystyrols von Ruhemann und Beddow[2].

20 g Phenoxyzimmtsäure wurden in einem Fraktionskolben vorsichtig erhitzt. Bald nach dem Schmelzen trat reichliche Entwicklung von CO_2 auf, die durch Barytwasser nachgewiesen wurde. Nach ungefähr einstündigem Erhitzen hatte dieselbe fast aufgehört, und beim Erkalten blieb der Kolbeninhalt ölig und wurde jetzt in Äther aufgenommen. Zur Entfernung der noch nicht zersetzten Säure wurde zunächst mit Natriumkarbonatlösung und dann mit verdünnter Natronlauge gewaschen[3], um das durch weitere Zersetzung entstandene Phenol zu binden. Das nun nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibende Öl wurde der Vakuumdestillation unterworfen, wobei folgende Siedepunkte beobachtet wurden:

170—171° und 13 mm Druck
174—175° und 14—14½ mm Druck,
180° und 16½ mm Druck.

Das ω-Phenoxystyrol bildet ein farbloses, aromatisch riechendes Öl, welches beim längeren Aufbewahren eine gelbliche Farbe annimmt; beim Stehenlassen an der

[1] B. 23, 3269 (1890).

[2] J. Chim. Soc. London. 77. II, 984 (1900).

[3] Nach neueren Untersuchungen des Herrn cand. chem. Biesenbach entsteht als weiteres Produkt noch Phenylessigsäurephenylester und ist es daher nötig, noch mit alkoholischer Kalilauge zu kochen, um diesen zu entfernen.

Luft färbt es sich sehr leicht. Das spez. Gewicht wurde bei 18° zu 1,0823 gefunden, der Brechungsindex n_D ist bei 17,5° = 1,5935; daraus ergibt sich die Molekularrefraktion nach der n^2-Formel zu 61,41, während $C_{14}H_{12}O\overline{|}_7$ 61,28 verlangt. Von konzentrierter Schwefelsäure wird das Öl ganz verharzt, als ungesättigte Verbindung entfärbt es Bromwasser und gibt ein festes Nitrosochlorid.

Auch die Analysen ergaben auf das Styrol stimmende Zahlen, es war also die Säure unter Abspaltung von CO_2 in einen Körper vom Typus des Styrols übergegangen, dessen Entstehung durch folgende Gleichung leicht erklärt wird:

$$C_6H_5 \cdot CH = C(OC_6H_5)\,|\,COO\,|\,H$$
$$= C_6H_5 \cdot C = CH(OC_6H_5) + CO_2 \cdot$$

Die Ausbeute betrug 10,2 g = 63 75 % der Theorie.

Analyse.

I. 0,1878 g Substanz gaben 0,5873 g CO_2 und 0,1069 g H_2O.

II. 0,1810 g Substanz gaben 0,5677 g CO_2 und 0,1020 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{14}H_{12}O$	I.	II.
C = 85,71 %	C = 85,29 %;	85,54 %
H = 6,12 %.	H = 6,37 %;	6,34 %.

Nitrosochlorid des ω-Phenoxystyrols.

$C_{14}H_{12} \cdot NO \cdot Cl$.

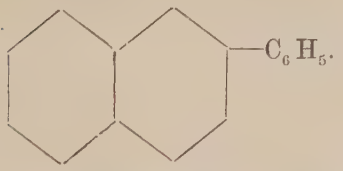
Dieses Derivat entstand in guter Ausbeute, als das Styrol, in einem Überschuß von Äthylnitrit[1] gelöst, unter Eiskühlung langsam mit Acetylchlorid versetzt wurde. Nach kurzer Zeit schied sich das Additionsprodukt krystallinisch aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit Ligroin bildete es ein weißes Pulver vom Smp. 97°, das leicht in Benzol und Chloroform, schwer in Äther und Alkohol und fast unlöslich in Ligroin ist. Es ist sehr unbeständig und zersetzt sich schnell unter Abspaltung von Salzsäure.

Chlorbestimmung.

0,1480 g Substanz gaben 0,0805 g AgCl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{14}H_{12}O_2NCl$	
Cl = 13,58 %.	Cl = 13,45 %.

β-Phenylnaphthalin.



In der Absicht, die Bildung des β-Phenylnaphthalins aus dem 2-Phenylcumaran und damit auch die Sprengung

[1] Das für diesen Zweck nötige Äthylnitrit wurde nach Wallach und Otto, Ann. 253, 251 (1889) bereitet.

einer Kohlenstoffkette mittels Jodwasserstoffsäure zu beweisen, habe ich das ω-Phenoxystyrol in gleicher Weise behandelt.

5 g Styrol wurden mit der 10fachen Menge Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 1,7) unter Rückfluß 4 Stunden gekocht. Darauf wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Bisulfit und dann mit Bikarbonatlösung gewaschen, bis im Waschwasser kein Jod mehr nachzuweisen war. Das nach dem Verdunsten des Äthers zurückbleibende gelbe, zähe Öl, welches einen starken, phenolartigen Geruch besaß, gab mit CuO keine grüne Flammenfärbung, es war also halogenfrei. Nunmehr wurde aus stark alkalischer Lösung mit Wasserdämpfen destilliert, wobei im Kühlrohr blaue Fluoreszenz auftrat; es ging ein fester, krystallinischer Körper mit über, der dem Destillat durch Ausäthern entzogen wurde. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol wurden schuppenartige, glänzende Blättchen erhalten, die bei 101—102° schmolzen und identisch waren mit dem aus 2-Phenylcumaran erhaltenen Körper. Die Verbrennung sowie die Bestimmung des Molekulargewichts gaben Zahlen, die sehr gut für einen Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{12}$ stimmen.

Analyse.

I. 0,1438 g Substanz gaben 0,4930 g CO_2
und 0,0827 g H_2O.

II. 0,0785 g Substanz gaben 0,2698 g CO_2
und 0,0424 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden[1]:	
$(C_8H_6)x$	I.	II.
C = 94,11 %	C = 93,50 %;	93,73 %
H = 5,90 %.	H = 6,43 %;	6,04 %.

Molekulargewichtsbestimmung.

Diese Bestimmung wurde ausgeführt mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung. 0,0814 g Substanz bewirkten in 13,783 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,144°; daraus ergibt sich das Molekurlargewicht zu 205,5, während $C_{16}H_{12}$ 204 verlangt.

Der Schmelzpunkt, sowie alle Eigenschaften stimmen auffallend auf β-Phenylnaphthalin, das schon von verschiedenen Forschern erhalten und beschrieben ist. Zuerst wurde es von Graebe[2] durch Erhitzen von Chrysochinon mit Natronkalk gewonnen, aber nicht näher charakterisiert:

$$\begin{array}{l} C_6H_4\text{—}CO \\ \quad\quad\quad\quad | \\ C_{10}H_6\text{—}CO \end{array} + 4\,NaO \quad H = 2\,Na_2CO_3$$

$$+ C_{10}H_7 \cdot C_6H_5 + H_2.$$

Da die Identifizierung dieses Kohlenwasserstoffes für die Konstitution des Chyrsens ausschlaggebend sein mußte, so wurde diese Untersuchung von Bamberger und Burgdorf[3] wieder aufgenommen, doch konnten

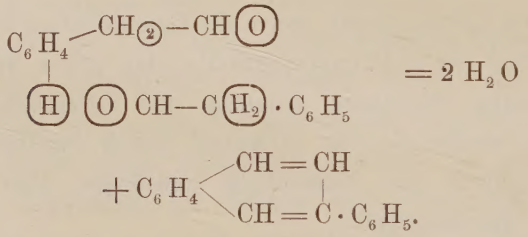
[1] vgl. Ann. 226, 26 (1884).

[2] Ber. 6, 66 (1873).

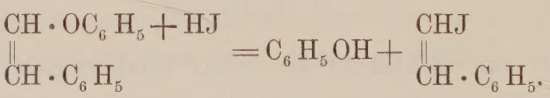
[3] Ber. 23, 2437 (1890).

diese den Kohlenwasserstoff von Graebe nicht erhalten. Aber schon wenige Jahre später wiesen Bamberger und Chattaway[1] nach, daß derselbe unter bestimmten Bedingungen doch entsteht, und zwar, daß er identisch sei mit dem von Zincke und Breuer[2] synthetisch aus Styrolenalkohol, sowie aus Phenylacetaldehyd erhaltenen β-Phenylnaphthalin.

Da zum Vergleich hier am geeignetsten die Bildung aus dem Phenylacetaldehyd herangezogen werden kann, so möge folgende Gleichung zur Erklärung dienen:



Im vorliegenden Falle wirkt die Jodwasserstoffsäure zunächst entalkylierend; es entsteht aus ω-Phenoxystyrol also Phenol und ω-Jodstyrol, gemäß folgender Gleichung:



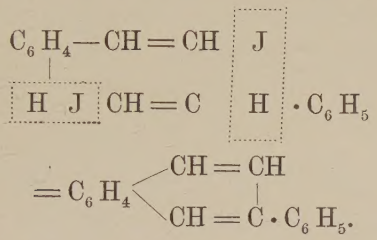
Das freie Phenol konnte durch Ansäuern des alkalischen Kolbeninhaltes und darauf folgende Wasserdampfdestillation isoliert und nachgewiesen werden.

---

[1] Ber. 26, 1746 (1893).

[2] Ann. 216, 302 (1883); 226, 47 (1884); 240, 137 (1887).

Das gebildete ω-Jodstyrol geht nun unter Abspaltung von HJ in β-Phenylnaphthalin über:



Der beste Beweis, daß wirklich β-Phenylnaphthalin vorlag, wurde durch die Oxydation zum entsprechenden Chinon geliefert:

β-Phenylnaphtochinon.

$C_{16}H_{10}O_2$.

Der Kohlenwasserstoff, den ich sowohl aus dem Phenoxystryrol, als auch aus dem 2-Phenylcumaran erhalten habe, lieferte bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung ein in gelben Nadeln krystallisierendes Chinon, das bei 108—109°[1] schmolz und alle Reaktionen des β-Phenylnaphtochinons gab, genau wie Zincke und Breuer[2] es angeben. In konz. Schwefelsäure löste es sich beispielsweise mit prachtvoll violetter Farbe[3], in verdünnter Natronlauge beim Erwärmen mit blutroter Farbe und in alkoholischem Kali mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in rot überging.

[1] Volhard, Ann. 296, 29 (1897).

[2] Ann. 226, 28 (1884).

[3] Ber. 26, 1749 (1893).

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Institut der Landesuniversität Rostock auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. R. Stoermer ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, sowohl dem Direktor des chemischen Universitäts-Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, wie insbesondere meinem hochverehrten Professor, Herrn Dr. R. Stoermer, meinen herzlichsten Dank auszusprechen für das dem Fortgange der Arbeit jederzeit gewidmete große Interesse, sowie die mannigfachen wertvollen Ratschläge und das mir stets in reichem Maße erwiesene Wohlwollen.